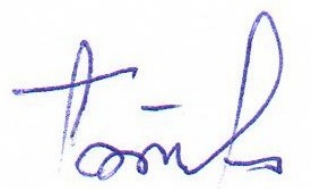
МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД
«УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ»

БОЙКО ВІТАЛІЙ ПЕТРОВИЧ



УДК 54-126:547.21:544.353:546.215

РОЛЬ РОЗЧИННИКА В ІНІЦІЮВАННІ РАДИКАЛЬНОЇ ПОЛІМЕРИЗАЦІЇ ДІЄНІВ ПІД ДІЄЮ ПЕРОКСИДУ ВОДНЮ

02.00.06 – хімія високомолекулярних сполук

А в т о р е ф е р а т
дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора хімічних наук

Дніпро – 2021

Дисертацією є рукопис
Робота виконана в Інституті хімії високомолекулярних сполук НАН України, м.Київ

Науковий консультант:
академік НАН України, доктор хімічних наук, професор
Лебедєв Євген Вікторович
Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, м.Київ
почесний директор

Офіційні опоненти:
доктор хімічних наук, старший науковий співробітник
Токарев Віктор Сергійович
Національний університет "Львівська політехніка" МОН України, м.Львів
професор кафедри органічної хімії

доктор хімічних наук, доцент
Крамаренко Віктор Юрійович
Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут» МОН України, м.Харків
доцент кафедри органічної хімії, біохімії, лакофарбових матеріалів та покриттів

доктор технічних наук, професор
Овчаров Валерій Іванович
Державний вищий навчальний заклад «Український державний хіміко-технологічний університет» МОН України, м.Дніпро
професор кафедри технологій палив, полімерних та поліграфічних матеріалів, декан факультету харчових та хімічних технологій

Захист відбудеться « 13 » травня 2021 р. о 11^{00} год. на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 08.078.03 при ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет» МОН України за адресою: Україна, 49005, м.Дніпро, проспект Гагаріна, 8, к. 220.

З дисертацією можна ознайомитись у науково-технічній бібліотеці ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет» за адресою: Україна, 49005, м.Дніпро, проспект Гагаріна, 8.

Автореферат розісланий «__9__» квітня 2021 р.

Вчений секретар спеціалізованої
вченої ради Д 08.078.03
кандидат хімічних наук, доцент К.В. Янова

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Обґрунтування вибору теми дослідження. Низькомолекулярні полімери з кінцевими реакційноздатними функціональними групами – реакційноздатні олігомери (РЗО) – набувають все більш важливого значення в полімерній хімії і технології. Головною їхньою перевагою є рідка консистенція, яка дозволяє отримувати лінійні або зшиті полімери з використанням прогресивної технології рідкого або реакційного формування. Реакції функціональних груп з відповідними сполуками забезпечують подовження полімерного ланцюга та твердження композицій на їхній основі.

Олігомери отримують різноманітними способами, з яких найбільшого значення з ряду важливих причин набула радикальна полімеризація, а саме простота та безпека технологічного процесу, доступність широкого кола мономерів та ініціаторів, помірні вимоги до чистоти вихідної сировини. При синтезі РЗО використовують ініціатори біс-структури, які в процесі розкладу та ініціювання вводять в олігомери потрібні кінцеві функціональні групи.

Для отримання полімерів низької молекулярної маси необхідно брати велику кількість ініціатора, який зазвичай є найдорожчим компонентом полімеризаційної системи. Тому пошук дешевих ініціаторів біс-структури є важливим науковим і технічним завданням при синтезі РЗО. Таким ініціатором є найпростіший пероксид – пероксид водню (ПВ), молекула якого складається із двох гідроксильних груп. Цей продукт є екологічно чистим, дешевим і доступним. Проте цей ініціатор використовується лише в окремих процесах полімеризації через ряд проблем, пов’язаних з його властивостями. ПВ виробляється лише у вигляді водного розчину, тому він несумісний з більшістю багатотоннажних мономерів. Міцність пероксидного зв’язку в молекулі ПВ занадто висока, аби він розкладався на гідроксильні радикали при прийнятних температурах полімеризації, тому процес генерування радикалів іде тільки в присутності активаторів. Дуже ефективними активаторами виявилися нижчі аліфатичні спирти та кетони. Вони одночасно є розчинниками, які суміщають неполярні мономери з водним розчином ПВ, і в той же час зручні за технологією використання.

Як ініціатор ПВ застосовується в ряді процесів радикальної полімеризації, в основному для гідрофільних мономерів у водних розчинах. У цих випадках, як правило, не йдеться про введення кінцевих гідроксильних груп. Проте ПВ задіяний також у процесі синтезу гідроксилвмісних олігодієнів, де поряд з мономером та ініціатором присутні розчинники, в основному спирти. Незважаючи на тривалий час використання цього процесу, деякі питання відносно дії ПВ і розчинника залишаються не до кінця зрозумілими. Так, більшість дослідників вважає, що первинні гідроксильні радикали утворюються при підвищених температурах за рахунок гомолітичного розкладу ПВ на два гідроксильні радикали. Досить давно деякі фахівці звернули увагу на те, що цей процес неможливий при температурах полімеризації через високу міцність зв’язку О-О в молекулі ПВ, проте прийнятна схема полімеризації під дією ПВ досі не була розроблена. Для пояснення можливості генерування первинних радикалів з ПВ була запропонована низка схем, в яких постулювалося утворення комплексів різного типу між ПВ і розчинником, проте вони не дали повної ясності в цьому питанні. Невизначеність механізму

полімеризації стримує широке застосування цього ефективного ініціатора в радикальній полімеризації інших мономерів. Розуміння механізму дало б значний імпульс для прямого застосування ПВ замість більш вартісних і небезпечних (гідро)пероксидних ініціаторів, частину яких отримують окисненням відповідних речовин пероксидом водню.

Дослідження процесу полімеризації дієнів під дією ПВ у розчинниках необхідне також для з'ясування складних процесів хімічної та фізико-хімічної взаємодії компонентів полімеризаційної системи, в результаті яких генеруються первинні ініціювальні радикали. Наявність ПВ впливає в тому числі на процес обриву макрорадикалів. Ці процеси визначають молекулярні характеристики олігомерів, найважливішими з яких є розподіл молекул за типами функціональності (РТФ) та розподіл за молекулярною масою (ММР), що обумовлюють експлуатаційні властивості кінцевих еластомерів.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконувалася у відділах олігомерів та хімії олігомерів і сітчастих полімерів ІХВС НАН України у відповідності до планів науково-дослідних робіт ІХВС НАН України, зокрема: "Полімерні композиційні матеріали на основі вторинних полімерів і рідких каучуків з реакційноздатними функціональними групами (ОН-, аміно-, епоксидними та ін.)" (2004-2006 рр., номер держреєстрації РК 0104U000073); «Розробка та дослідження полімер-олігомерних систем на основі реакційноздатних каучуків, функціоналізованих поліетиленів та наповнювачів (2008-2009 рр., номер держреєстрації РК 0106U10374); «Синтез та дослідження властивостей функціональних олігомерів та блоккополімерів з використанням вінілових похідних природних сполук (2008-2012 рр., номер держреєстрації РК 0107U011342); «Розробка уретанвмісних олігоетерних і карболанцюгових систем реакційного формування та полімерних композитів на їхній основі» (2010-2012 рр., номер держреєстрації РК 0109U008242); «Розвиток хімічних знань про функціональні полімери і полімерні системи на їхній основі» (2012-2016 рр., номер держреєстрації РК 0111U009680); «Розробка та дослідження властивостей біополімерних композитів із використанням компонентів рослинного походження» (2013-2015 рр., номер держреєстрації РК 0112U007747); «Розробка та дослідження нових ініціюючих систем, функціоналізованих олігомерів, блоккополімерів та композиційних полімерних матеріалів на їх основі» (2013-2016 рр., номер держреєстрації РК 0112U007748); «Розробка та дослідження властивостей гібридних композиційних полімерних матеріалів з використанням природних сполук» (2016-2018 рр., номер держреєстрації РК 0117 U004026); «Розробка технологічного процесу отримання рідких дієнових каучуків з кінцевими функціональними групами» (2015-2016 рр., ТзОВ Науково-іноваційна компанія «ЕЛКО»); «Уточнення параметрів за стадіями технологічного процесу отримання олігодієна з кінцевими гідроксильними групами (2019 р., ТзОВ Науково-іноваційна компанія «ЕЛКО»).

Мета і завдання дослідження. В основу досліджень покладено положення про важливість впливу розчинника на процес генерування первинних ініціювальних радикалів і перебіг реакції полімеризації дієнів.

Метою роботи є вивчення механізму полімеризації дієнів під дією пероксиду водню в органічних розчинниках і встановлення ролі розчинника як активатора процесу.

Досягнення поставленої мети передбачає розв'язання таких наукових задач:

- вивчення кінетики полімеризації в розчинниках різних класів, які охоплюють широкий спектр властивостей: полярність, поляризуємість, основність і електрофільність, густину енергії когезії рідкої фази (квадрат параметра розчинності Гільдебранда), мольний об'єм розчинника при виборі розчинників для синтезу олігодієнів із заданими властивостями. Кінетичні дані демонструють вплив фізико-хімічних характеристик розчинників на ефективність полімеризації (початкова швидкість, конверсія мономера);
- встановлення хімічної будови отриманих олігомерів з кінцевими гідроксильними групами;
- аналіз типів і реакційної здатності гідроксильних груп, які входять до складу олігодієнів, хімічними та фізико-хімічними методами і визначення функціональності олігомерів, розподілу за типами функціональності та молекулярно-масового розподілу;
- термохімічне дослідження можливих реакцій генерування первинних радикалів, а також реакцій ініціювання, росту, обриву та передачі ланцюга у системі, що вивчається;
- квантово-хімічне моделювання процесу комплексоутворення між компонентами полімеризаційної системи;
- обґрунтування механізму радикальної полімеризації дієнів з урахуванням отриманих даних за функціональністю, ініціюванню та обриву ланцюга;
- аналіз особливостей радикальної полімеризації в розчинах під дією ПВ як ініціатора.

Об'єкт дослідження – механізми синтезу олігодієнів з кінцевими гідроксильними групами шляхом радикальної полімеризації дієнів у розчинах спиртів під дією ПВ.

Предмет дослідження – особливості кінетики радикальної полімеризації дієнів у розчинах під дією ПВ із встановленням кореляційних залежностей констант швидкості полімеризації та властивостями розчинників; типи і реакційна здатність гідроксильних груп в олігодієнах; функціональність олігомерів за гідроксильними групами; термохімічний і квантово-хімічний аналіз комплексоутворення в системі; реакції генерування первинних радикалів та ініціювання, обриву і передачі ланцюга; нова схема радикальної полімеризації дієнів під дією ПВ як ініціатора.

Методи дослідження. Дилатометричний метод для дослідження кінетики полімеризації. Метод мічених атомів для визначення функціональності олігомерів за фрагментами спиртів. Методи ІЧ- і ЯМР-спектроскопії, хімічного аналізу, кінетики реакцій ацетилювання та уретаноутворення (РУУ) для вивчення реакційної здатності гідроксильних груп; рідинна адсорбційна хроматографія для визначення розподілу за типами функціональності (РТФ). Термохімічні та квантово-хімічні розрахунки при вивченні комплексоутворення в системі мономер-ініціатор-розчинник. Кінетичні розрахунки при дослідженні стадії обриву ланцюга у процесі радикальної полімеризації.

Наукова новизна отриманих результатів.

1. Вперше проведено всебічне дослідження кінетики радикальної полімеризації дієнів у розчинниках (більше 25) різних класів, що дозволило використати метод багатопараметрової кореляції для визначення властивостей розчинників, які детермінують характер впливу на параметри процесу полімеризації.

2. Вперше встановлено механізм генерування первинних радикалів в даній системі.

3. Вперше встановлено факт входження гідроксилвмісних фрагментів спиртів до складу олігодієнів.

4. Вперше встановлена нерівноцінність реакційної здатності гідроксильних груп олігодієнів, синтезованих у різних спиртах.

5. Вперше встановлено, що обрив ланцюга відбувається передачею ланцюга макрорадикалом на ініціатор ПВ.

6. На основі комплексного аналізу отриманих результатів запропоновано механізм полімеризації дієнів у розчинах спиртів.

Практичне значення отриманих результатів. Кореляційна залежність початкової швидкості полімеризації дієнів виявила обумовленість цієї величини, тобто ефективності процесу, властивостями розчинників. Це дозволяє обґрунтувати вибір ефективних розчинників для синтезу олігодієнів під дією ПВ.

Нова схема радикальної полімеризації дієнів у розчинах спиртів під дією ПВ пояснює механізм полімеризації в цьому процесі і розподіл за типами функціональності, що дозволяє цілеспрямовано підходити до отримання олігодієнів із заданими властивостями.

Виявлені механізми дії ПВ як ініціатора відкривають можливості застосування ПВ в радикальній полімеризації інших мономерів замість загальноприйнятих ініціаторів типу (гідро)пероксидів.

Розроблено метод термохімічного розрахунку процесу полімеризації, який може бути використаний для аналізу процесу полімеризації мономерів різної будови.

Вивчення реакцій ацетилювання гідроксильних груп та уретаноутворення гідроксилвмісних олігодієнів в масі виявило індивідуальність кінетичної поведінки олігомерів, отриманих у різних розчинниках.

На основі запропонованої в роботі нової схеми полімеризації дієнів створено лабораторний регламент синтезу олігобутадієну з кінцевими гідроксильними групами. Цей регламент покладений ТзОВ НДК «ЕЛКО» в основу розробки технології виробництва олігобутадієну з кінцевими гідроксильними групами під дією ПВ як компонента зв’язуючого для отримання високоенергетичних полімерних композицій, у тому числі для твердих ракетних палив.

Особистий внесок здобувача. У роботах, які були виконані у співавторстві [1-13, 15-18, 20-22, 24-27, 29-40, 42-44], здобувачу належить провідна роль у виборі та обґрунтуванні напряму дослідження, отриманні результатів та їхньому обговоренні. У роботах [9, 11, 13, 24, 32, 42] здобувач запропонував головні ідеї створення моделей взаємодії мономер-розчинник-ініціатор та розробки нової кінетичної схеми полімеризації. Роботи [14, 19, 23, 28, 41] виконані дисертантом одноосібно. В патентах [62-65, 69-72] автору належить ідея використання олігодієнів з функціональними групами у конкретних галузях техніки, а також участь у

впровадженні їх у промисловому масштабі; ідеї патентів [66-68] запропоновані спільно з іншими особами.

Планування окремих етапів робіт та обговорення результатів проводилися спільно з академіком НАН України, докт. хім. наук, проф. Лебедєвим Є.В. Результати експериментів обговорювалися з канд. хім. наук, пров. н. с. Грищенком В.К. У виконанні експериментальних досліджень брали участь співробітники відділу хімії олігомерів та сітчастих полімерів Козлова Г.А., Грузевич Г.Б. та Остапюк С.М.

Апробація результатів дисертації. Результати дисертації були представлені і доповідалися на Міжнародній конференції «Передовые космические технологии на благо человечества» (Днепропетровск, 18-20 апреля 2007), V Науково-технічній конференції «Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості». (Львів, 9-12 червня 2009), X Международной конференции по химии и физико-химии олигомеров «ОЛИГОМЕРЫ-2009» (Волгоград, 7-11 сентября 2009), 8-й Українській з міжнародною участю науково-технічній конференції гумовиків «Эластомеры: материалы, технология, оборудование, изделия». (Днепропетровск, 27 сентября – 1 октября 2010), VI науково-технічній конференції «Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості» (Львів, 25-28 квітня 2012), XI Международной конференции по химии и физико-химии олигомеров «ОЛИГОМЕРЫ-2013» (Ярославль, 9-14 сентября 2013), XIII Українській конференції з високомолекулярних сполук (Київ, 7-10 жовтня 2013), V Международной конференции-школе по химии и физико-химии олигомеров (Москва – Черноголовка – Волгоград, 1-6 июня 2015), IX Міжнародній науково-технічній конференції «Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості» (Львів, 14-18 травня 2018), XIV Українській конференції з високомолекулярних сполук «ВМС-2018» (Київ, 15-18 жовтня 2018), 7-й Международной конференции «Космические технологии: настоящее и будущее» (Днепр, 21-24 мая, 2019), Международной конференции по химии и физикохимии олигомеров (Москва – Нижний Новгород – Черноголовка, 16 – 21 сентября 2019), X Науково-технічній конференції «Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості», APGIP-10 (Львів, 19-21 травня 2020).

Публікації. Основні наукові результати дисертації опубліковані в одному розділі книги, 43 статтях у фахових журналах, 5 авторських свідоцтвах СРСР, 7 патентах України на корисну модель. Апробацію роботи засвідчують матеріали 17 конференцій, включаючи міжнародні.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається із вступу, шести розділів, висновків, списку використаних літературних джерел, додатків; викладена на 370 сторінках машинописного тексту, містить 91 рисунок і 78 таблиць. Список використаних джерел складається з 359 найменувань вітчизняних і зарубіжних авторів.

У **Вступі** обґрунтовано актуальність вибраної теми, сформульовано мету і завдання дослідження, показано наукову новизну та практичну значимість отриманих результатів, визначено об’єкт і предмет досліджень, проведено аналіз наукової та практичної цінності роботи й отриманих результатів, відзначено особистий внесок здобувача, подано інформацію стосовно апробації результатів досліджень.

Розділ 1 присвячено аналітичному огляду результатів, наведених у зарубіжній та вітчизняній літературі щодо визначення поняття реакційноздатних олігомерів і основних властивостей, важливих для їхньої характеристики в теоретичному і практичному аспектах. Розглянуто роль розчинника в процесі радикальної полімеризації дієнів під дією ПВ. Показано важливу роль характеристики кінцевих гідроксильних груп для розуміння механізму полімеризації, а також в реакціях синтезу поліуретанів.

У **Розділі 2** містяться дані про вихідні матеріали, використані в роботі, про експериментальні та розрахункові методи в радикальній полімеризації дієнів і в кінетиці реакцій гідроксильних груп при ацетилюванні та уретаноутворенні, про методи аналізу функціональних груп, а також про характеристики олігомерів.

У **Розділі 3** наведено результати вивчення кінетики радикальної полімеризації дієнів у різних розчинниках з метою визначення залежності початкової швидкості і конверсії мономера та встановлення кореляційної залежності між основними характеристиками розчинника та кінетичними даними. Вивчена полімеризація ізопрену в мічених по вуглецю ^{14}C спиртах і ацетоні та знайдені функціональності олігомерів за гідроксильними групами і по мітці, а також розподіл їх за типами функціональності, що необхідно для аналізу механізму ініціювання. Визначені порядки реакції полімеризації по мономеру та по ініціатору.

У **Розділі 4** представлені результати вивчення гідроксильних груп в олігодієнах, включаючи спектроскопічні методи та дослідження реакційної здатності гідроксильних груп в олігомерах, отриманих у різних розчинниках. Для цього були використані методи кінетичного ацетилювання та уретаноутворення. Підтверджена нерівнозначність реакційної здатності гідроксильних груп, що введені первинними радикалами різних спиртів.

У **Розділі 5** наведені результати термохімічних розрахунків ентальпій реакцій розкладу комплексів за участю ПВ та передачі ланцюга, квантово-хімічне моделювання комплексоутворення між компонентами системи і кінетичні розрахунки реакцій за участю макрорадикалів. Виходячи з отриманих даних, запропоновано нову схему радикальної полімеризації дієнів у розчинах спиртів під дією ПВ на прикладі полімеризаційної системи бутадієн-ПВ-ІПС. Схема включає механізм ініціювання полімеризації шляхом утворення потрійного комплексу мономер-ініціатор-розчинник і подальшого узгодженого розпаду його з генеруванням двох ініціювальних радикалів і молекули води.

У **Розділі 6** розміщені результати інтенсифікації процесу полімеризації дієнів під дією водного розчину ПВ. Запропоновані способи інтенсифікації процесу полімеризації дієнів шляхом вибору розчинника, використання сумішей розчинників та ініціаторів, добавок активаторів.

У **Розділі 7** наведені дані про отримання кополімерів дієнів під дією ПВ з іншими мономерами та полімераналогічні перетворення гідроксильних груп олігодієнів в інші функціональні групи. Описано практичне використання отриманих функціоналізованих олігодієнів. Обговорені підходи до створення технології виробництва олігобутадієну з кінцевими функціональними групами як компонента зв’язуючого високоенергетичних полімерних композицій.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ

КІНЕТИКА ПОЛІМЕРИЗАЦІЇ ІЗОПРЕНУ ПІД ДІЄЮ ПЕРОКСИДУ ВОДНЮ. ВИЗНАЧЕННЯ ПОРЯДКІВ РЕАКЦІЇ ПОЛІМЕРИЗАЦІЇ ПО МОНОМЕРУ ТА ПО ІНІЦІАТОРУ

Кінетичні дані радикальної полімеризації дають можливість розрахувати початкову швидкість полімеризації і конверсію мономера, що дозволяє оцінити ефективність процесу у визначених умовах, зокрема, при використанні розчинників різної природи. Ці дані дозволили виявити практичну цінність розчинників для використання у промисловому процесі отримання олігодієнів. Розчинники вибиралися у такий спосіб, щоб охопити максимально широкий діапазон їхніх властивостей (полярність, поляризуємість, електрофільність і основність, параметр розчинності Гільдебранда, мольний об’єм розчинника). Обробка кінетичних даних, отриманих у широкому колі розчинників, методом багатопараметрової кореляції виявила основні властивості розчинників, які визначають міжмолекулярні взаємодії в системі. За кінетичними даними також знайдені порядки реакції полімеризації по мономеру та по ініціатору, які надають інформацію про взаємодію компонентів полімеризаційної системи. Комплексне використання кінетичних параметрів полімеризації разом з даними щодо функціональності олігомерів за гідроксильними групами та її розподілом, а також диференціація гідроксильних груп за реакційною здатністю надали необхідну інформацію для з’ясування механізму полімеризації і стосовно ролі розчинника в ініціюванні полімеризації. Знайдені константи полімеризації дієнів та її початкова швидкість дозволили розрахувати параметри, які дали змогу з'ясувати механізм обриву ланцюга.

Кінетика полімеризації ізопрену під дією пероксиду водню

Радикальна полімеризація здійснювалася в гомогенній суміші ізопрену, розчинника та ініціатора – водного розчину ПВ – з вихідною концентрацією 40-50 мас.% при заданих співвідношеннях компонентів при 90 °С протягом 6-10 годин. Конверсія мономера розраховувалася за даними дилатометричних вимірювань і за величиною контракції ізопрену 34,5 $см^3$/моль при цій температурі.

Експериментально отримані кінетичні криві для широкого кола розчинників, включаючи, насамперед, полярні розчинники (спирти, кетони, етери та естери), а також аліфатичні, ароматичні і хлоровані вуглеводні. Розчинники деяких класів, такі як аміни, не вивчалися через хімічну взаємодію з ПВ вже при кімнатній температурі. Усі дані отримані для однакових концентрацій мономера та ініціатора. При виборі розчинників керувалися необхідністю включити якомога ширший ряд основних класів, що бажано для обробки результатів вимірювань з використанням рівняння лінійної кореляції. В першу чергу вибрані нижчі аліфатичні спирти, які звичайно використовується або запатентовані як розчинники у даному процесі. Деякі спирти, крім нижчих аліфатичних, цікаві більше як носії різних фізико-хімічних властивостей. Кетони теж важливі з точки зору практичного використання їх як розчинників при радикальній полімеризації. Вивчені також етери та естери, до яких часто звертаються в органічній хімії. Деякі аліфатичні та ароматичні вуглеводні не мають практичного значення в процесі полімеризації під дією ПВ, хоч відомо, що в гетерофазних системах полімеризація в незначній мірі також має місце.

Кінетичні залежності для нижчих аліфатичних спиртів наведені на рис. 1 і 2.

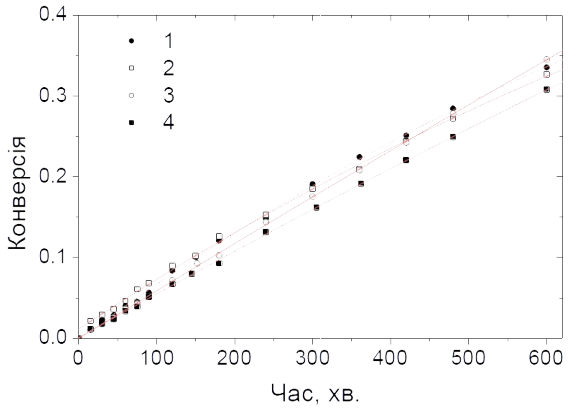


Рис. 1. Кінетичні залежності полімеризації ізопрену в спиртах C_1-C_3: 1 – метиловий, 2 – етиловий, 3 – пропіловий, 4 – ізопропіловий. Концентрація мономера [M]=3,60 моль/л, ініціатора [I]=0,6 моль/л, температура 90 °C

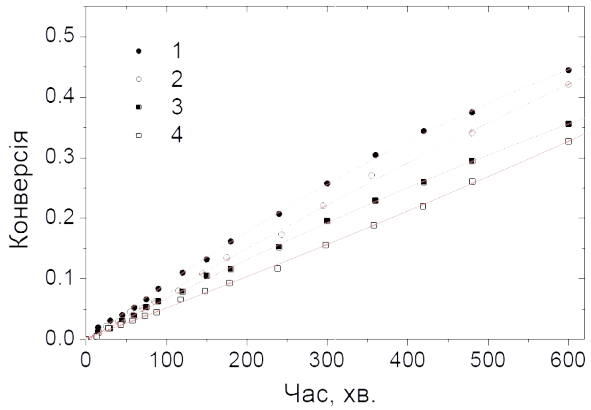


Рис. 2. Кінетичні залежності полімеризації ізопрену в бутилових спиртах: 1 – н-бутиловий, 2 – ізобутиловий, 3 – втор-бутиловий, 4 – трет-бутиловий. Концентрація мономера [M]=3,60 моль/л, ініціатора [I]=0,6 моль/л, температура 90 °C

Порівняльна ефективність спиртів C_1-C_5 за початковою швидкістю полімеризації та конверсією мономера від будови спиртів представлена на рис. 3.

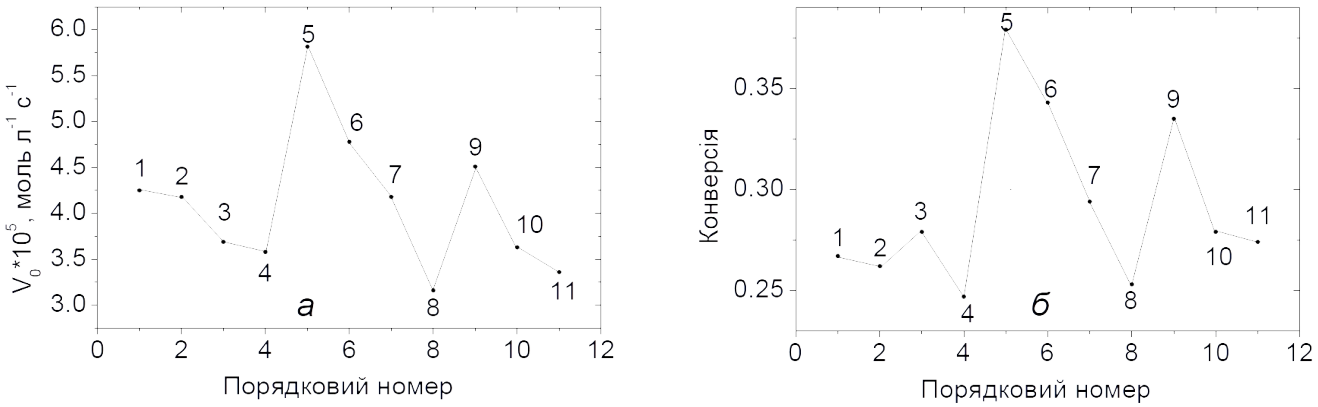


Рис. 3. Залежність початкової швидкості полімеризації (*а*) і конверсії мономера за 8 год. (*б*) для нижчих аліфатичних спиртів. Спирти: 1– метиловий, 2 – етиловий, 3 – пропіловий, 4 – ізопропіловий, 5 – н-бутиловий, 6 – ізобутиловий, 7 – втор-бутиловий, 8 – трет-бутиловий, 9 – н-аміловий, 10 – ізоаміловий, 11 – трет-аміловий

Рис. 3 демонструє, що ефективність спиртів C_1-C_3 незначно падає з подовженням спиртового вуглеводневого радикала. В ізомерних пропілових спиртах ефективність падає з розгалуженням ланцюга. В бутилових спиртах початкова швидкість полімеризації і вихід олігомера падають при переході від нормального спирту до третинного. Схожа, але менш явно виражена картина, спостерігається і для амілових спиртів. Найефективнішим щодо впливу як на швидкість полімеризації, так і щодо конверсії олігомера виявився н-бутиловий спирт, який активніший за всі інші спирти, у тому числі й ізомерні спирти C_4.

Результати полімеризації ізопрену в розчинах кетонів, яка проводилася в тих же самих умовах, як і в розчинах спиртів, наведені на рис. 4.

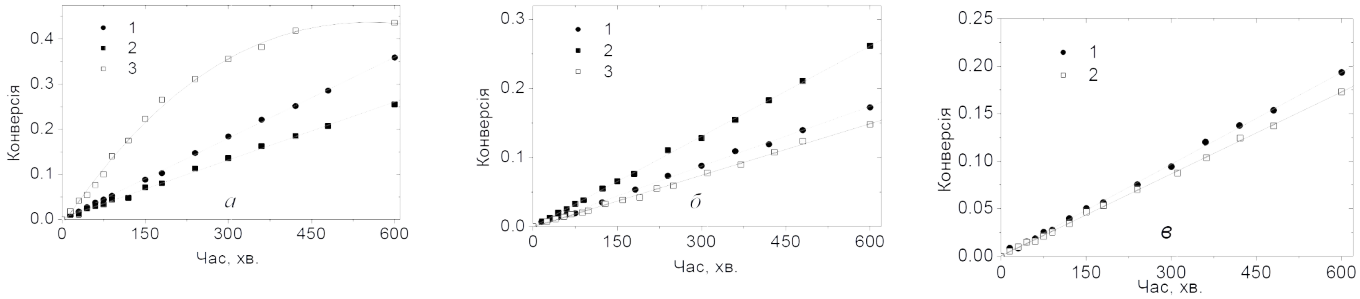


Рис. 4. Кінетичні криві полімеризації ізопрену в розчинниках: *а*) кетони: 1 – ацетон, 2 – метилетилкетон, 3 – циклогексанон; *б*) етери: 1 – діетиловий етер, 2 – тетрагідрофуран, 3 – діоксан; *в*) естери: 1 – етилацетат, 2 – бутилацетат. Концентрація мономера [М] = 3,60 моль/л, ініціатора [І] = 0,6 моль/л. Температура 90 °С

Таким же чином було вивчено полімеризацію ізопрену в етерах та естерах, у хлорвмісних розчинниках, у вуглеводнях та в деяких інших розчинниках (всього у 25 розчинниках різних класів). Результати полімеризації наведені в табл. 1.

Таблиця 1

Конверсія ізопрену в різних розчинниках і експериментальні та розраховані за рівнянням (1, с. 12) значення логарифму початкової швидкості полімеризації $\lg V_0$. Концентрація мономера [М] = 3,60 *моль/л*, ініціатора [І] = 0,6 *моль/л.* Температура 90 °С

Ч. ч.	Розчинник	Конверсія мономера за 6 год.	$V_0 \cdot 10^5$, моль $л^{-1}$ $с^{-1}$	$5+lg\ V_0$		
				експери-мент	розрахунок	$\Delta\ lg\ V_0$
1	Метанол	0,267	4,248	0,6282	0,7478	0,1196
2	Етанол	0,262	4,175	0,6207	0,6759	0,0552
3	*н*-Пропанол	0,279	3,687	0,5667	0,6640	0,0973
4	Ізопропанол	0,247	3,576	0,5534	0,5659	0,0125
5	*н*-Бутанол	0,379	5,815	0,7647	0,6828	-0,0819
6	Ізобутанол	0,343	4,779	0,6793	0,6022	- 0,0771
7	2-Бутанол	0,294	4,183	0,6215	0,5464	- 0,0751
8	*трет*-Бутанол	0,253	3,163	0,5001	0,4022	- 0,0979
9	*н*-Пентанол	0,335	4,506	0,6538	0,6724	0,0186
10	*трет*-Пентанол	0,274	3,361	0,5265	0,4629	- 0,0636
11	Циклогексанол	0,380	5,520	0,7419	0,6723	-0,0696
12	Бензиловий спирт	0,442	8,730	0,9410	0,9111	-0,0299
13	Аліловий спирт	0,395	6,510	0,8136	0,7535	-0,0601
14	2-Метоксиетанол	0,313	5,365	0,7296	0,7920	0,0624
15	Ацетон*	0,270	3,591	0,5552	0,2135	-0,3417
16	Метилетилкетон*	0,208	2,897	0,4619	0,2343	-0,2277
17	Циклогексанон*	0,407	8,300	0,9191	0,3338	-0,5853
18	Діетиловий етер	0,124	1,079	0,0330	0,1154	0,0824
19	Тетрагідрофуран	0,152	2,047	0,3111	0,2905	-0,0206

Продовження табл. 1

20	Діоксан	0,204	2,605	0,4158	0,4110	-0,0048
21	Етилацетат	0,152	0,914	-0,0391	0,1343	0,1734
22	Гексан	0,078	1,174	0,0697	- 0,0843	- 0,1540
23	Циклогексан	0,089	1,205	0,0810	- 0,0182	- 0,0992
24	Бензол	0,124	1,547	0,1895	0,2667	0,0772
25	Толуол	0,098	1,171	0,0686	0,2464	0,1778
*розчинники, виключені з розрахунків						

Залежність кінетичних параметрів полімеризації від типу розчинника. Використання рівняння лінійної кореляції.

Кореляція між початковою швидкістю полімеризації V_o та окремими фізико-хімічними параметрами розчинників (поляризуємістю і полярністю, основністю за Пальмом і параметром електрофільності за Райхардтом, енергією когезії рідкої фази, молекулярною масою розчинника) не встановлена. Тому для оцінки впливу розчинників вибрана обробка експериментальних даних методом багатопараметрової кореляції на основі принципу лінійності вільних енергій, згідно з яким загальна зміна вільної енергії в системі визначається як сума окремих взаємонезалежних енергетичних ефектів: $\Delta G = \Sigma \Delta g_i$. Для опису впливу розчинників різної природи було вибрано розширене шестипараметрове лінійне рівняння типу Коппеля-Пальма:

$$\lg Y = a_0 + a_1 f(n^2) + a_2 f(\varepsilon) + a_3 B + a_4 E_т + a_5 \delta^2 + a_6 V_м. \quad (1)$$

У цьому рівнянні: Y – характеристика процесу, що вивчається, – у нашому випадку це початкова швидкість полімеризації V_0; функції $f(n^2) = (n_D^2-1)/(2n_D^2+1)$ і $f(\varepsilon)=(\varepsilon-1)/(2\varepsilon+1)$ визначають поляризуємість та полярність розчинника, які відповідають за неспецифічну сольватацію; B – основність за Пальмом і E_T – параметр електрофільності Райхардта визначають кислотно-основну (специфічну) сольватацію; δ^2 – квадрат параметра розчинності Гільдебранда, тобто густина енергії когезії (самоасоціації) рідкої фази, яка відіграє важливу роль у радикальних процесах (ефект клітки); $V_м$ – мольний об'єм розчинника. Значення відповідних параметрів розчинників взяті з довідкової літератури. Коефіцієнти a_i, які відображають вплив відповідних членів рівняння (1) на величину Y, як і значення парних коефіцієнтів кореляції r між Y і окремими членами рівняння, множинний коефіцієнт кореляції R і середньоквадратична похибка s є результатом комп'ютерного розрахунку. При узагальненні даних за допомогою рівняння (1) для використаних 25 розчинників отримано шестипараметрове рівняння з незадовільно низьким значенням множинного коефіцієнта кореляції R = 0,7417. Тому у відповідності з методикою розрахунків були послідовно виключені з розгляду експериментальні дані для розчинників, які найбільше відхиляються, до досягнення прийнятного значення $R \geq 0,95$. Після виключення кетонів отримано значення R = 0,9637. Правомірність виключення кетонів вказує на особливий механізм ініціювання ПВ у їхніх розчинах. Дійсно, відомо, що ПВ утворює з кетонами гідроксилвмісні гідропероксиди, а циклогексанон утворює змішаний

пероксигідропероксид, тобто ініціювання в кетонах має специфічний характер. Це показано в роботах з використанням цих кетонів як розчинників. Метод багатопараметрової кореляції дав можливість чітко виявити зазначену особливість кетонів.

Низькі значення парних коефіцієнтів кореляції V_0 з окремими членами рівняння r_i, які становлять відповідно 0,175; 0,573; 0,448; 0,641; 0,583 і 0,277, підтверджують вищенаведене припущення про неможливість узгодження даних по V_0 в різних розчинниках з якимось одним параметром. Далі згідно з методикою розрахунків була проведена перевірка значущості впливу окремих членів рівняння (2) на величину lgV_0 шляхом їхнього почергового виключення з визначенням щоразу нових значень R для отримуваних рівнянь з меншим числом членів. Після цієї процедури була встановлена незначущість членів з δ^2 (R = 0,9448) і $V_м$ (R = 0,9484). Вплив розчинника на сольватацію ПВ і, відповідно, на швидкість полімеризації з прийнятною точністю може бути описаний чотирьохпараметровим рівнянням (3):

$$5 + \lg V_0 = -1{,}9468 + (3{,}3427 \pm 0{,}7955)\, f(n^2) - (1{,}3027 \pm 0{,}6434)\, f(\varepsilon) + (0{,}0011 \pm 0{,}0004)\, B + (0{,}0432 \pm 0{,}0065)\, E_т \qquad (3)$$

з R = 0,9484; s = ± 0,0906.

Подальше виключення будь-якого з членів рівняння суттєво погіршує кореляцію. Особливо помітний вплив спричиняє виключення $E_т$: для трьохпараметрового рівняння R = 0,8351.

Математична обробка результатів дослідів показала, що розходження між експериментальними та розрахованими значеннями lgV_0 вкладаються в коридор похибок ± 2s, що підтверджує достовірність запропонованого методу розрахунків.

З наведених результатів випливає, що швидкість вивченого процесу визначається, насамперед, електрофільною сольватацією ПВ і, меншою мірою, неспецифічною взаємодією в системі. Можна припустити, що первинним актом взаємодії є утворення проміжного стану, в якому відбувається послаблення зв'язку О-О:

$$\begin{array}{c} H - O: \rightarrow HX \\ | \\ H - O: \end{array}$$

Можливою причиною зміни швидкості полімеризації із зростанням полярності середовища можна вважати зміну структури проміжного комплексу, особливо в гідрофільних розчинниках.

Молекулярні характеристики олігоізопренів, синтезованих у розчинах первинних спиртів.

З метою вивчення механізму ініціювання і впливу на цей процес розчинника методом рідинної адсорбційної хроматографії був визначений розподіл за типами функціональності (РТФ) олігомерів і проведений хімічний аналіз гідроксильних груп методом ацетилювання. Результати наведені в табл. 2.

Таблиця 2

Молекулярні характеристики олігоізопренів, синтезованих у розчинах первинних спиртів

Спирт	Конверсія, %	Вміст ОН-груп, %	$\bar{M}_n$	$\bar{f}_n$ по ацетилюванню)	Дані ГПХ		РТФ, мол. %				$\bar{f}_n$ (по РТФ)
					$\bar{M}_w$		1	2	3	4	
Метиловий	57	2,28	1580	2,12	3760	2,3	5	82	12	1	2,09
Етиловий	64	2,30	1650	2,23	3080	1,9	5	83	12	2	2,13
Пропіловий	54	1,68	1960	1,94	3440	1,8	7	87	6	-	1,99
Ізопропіловий	20	1,59	1700	1,59	-	-	8	87	5	-	1,97
	80	1,88	1400	1,55	-	-	5	81	14	-	2,09

Тут $\bar{M}_n$ – середньочислова молекулярна маса, $\bar{M}_w$ – середньомасова молекулярна маса, $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ – молекулярно-масовий розподіл (індекс полідисперсності), $\bar{f}_n$ – середньочислова функціональність.

З даних табл. 2 випливає, що функціональність олігомерів, отриманих у первинних спиртах, яка розрахована за молекулярною масою і за вмістом гідроксильних груп, знайденим методом ацетилювання оцтовим ангідридом, і функціональність, що розрахована за даними РТФ, задовільно збігаються і мають значення близько 2 або трохи вищі. Тобто молекули олігомера приблизно біфункціональні. Інша картина спостерігається для олігомера, синтезованого у розчині вторинного ізопропілового спирту (ІПС). Тут дані, отримані обома методами, різко відрізняються. Якщо дані РТФ збігаються з даними для олігомерів, отриманих у первинних спиртах, то функціональність, знайдена методом ацетилювання, у випадку використання ІПС становить трохи вище 1,5. Причина цієї невідповідності стає зрозумілою, якщо врахувати, що третинні гідроксильні групи не визначаються методом ацетилювання, але вони активні при їхньому розділенні методом адсорбційної хроматографії. Таким чином, олігомери, синтезовані в третинному ІПС, виявляють «приховану» функціональність, яка фіксується по наявності мітки.. Тому функціональність $\bar{f}_n$, знайдена методом ацетилювання, у цьому випадку є «удаваною» на відміну від «істинної» функціональності, яка є такою ж за величиною, як і в розчинах первинних спиртів.

Функціональність і РТФ в олігомерах, синтезованих у розчинах мічених ^{14}C спиртів. Проведення полімеризації у розчинах мічених по ^{14}C спиртів виявило, що функціональність по мітці у розчинах первинних метилового та етилового спиртів і вторинного ізопропілового спирту в усіх трьох випадках є близькою до 0,5. Це означає, що кожна друга молекула олігомера містить одну гідроксильну групу в складі «міченого» фрагмента спирту. Близькість значень функціональності по мітці та їхня незалежність від конверсії вказує на те, що спиртові фрагменти з гідроксильними групами входять до складу олігомера на стадії ініціювання, а не шляхом передачі ланцюга на спирт. Механізм входження спиртових фрагментів в олігомер однаковий для трьох спиртів і вказує на те, що ініціювання здійснюється системою спирт-ПВ, а не гідроксильними радикалами самого ПВ. Більш наочно ці

результати виглядають на рис. 5, де зображена залежність функціональності від молекулярної маси олігомерів.

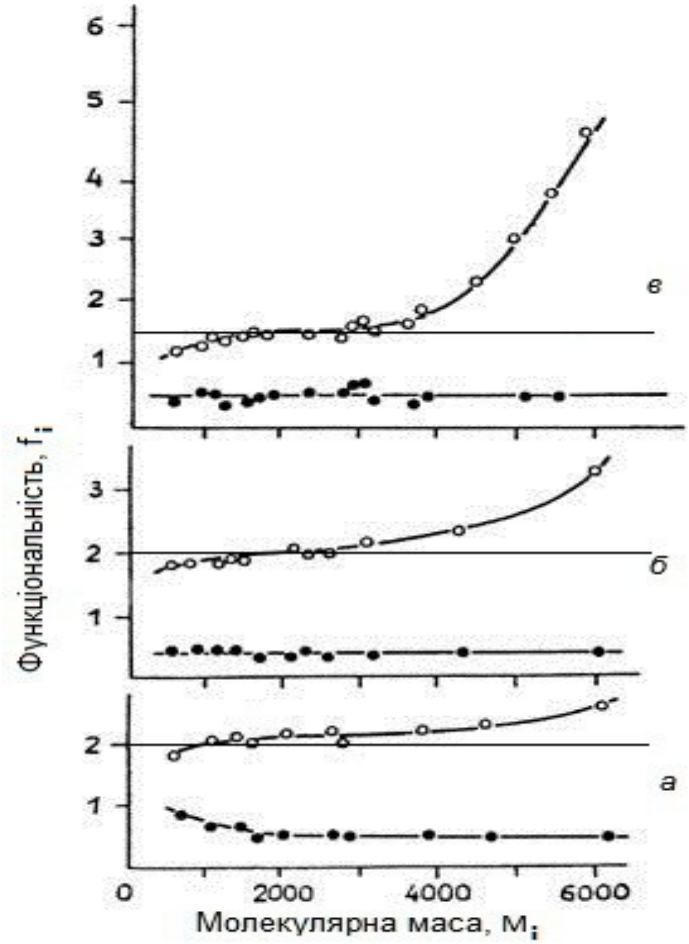


Рис. 5. Залежність функціональності за гідроксильними групами, визначеної за результатами ацетилювання (◦) і по радіоактивній мітці (•) в метиловому (*а*), етиловому (*б*) та ізопропіловому (*в*) спиртах

З рис. 5 видно, що середньочислова функціональність олігомерів за даними ацетилювання в інтервалі молекулярних мас 2000-3000 залишається порівняно постійною та близькою до 2 в метиловому і етиловому спиртах і до 1,5 в ІПС. Вище 3000 вона починає зростати і досить круто при високих молекулярних масах. У той же час функціональність по мітці залишається постійною в усіх спиртах і близькою до 0,5. Зростання функціональності у високомолекулярних фракціях пов’язане з передачею ланцюга на полімер при високих конверсіях.

Якщо сталість значень функціональності по мітці вказує на входження гідроксилвмісних фрагментів спиртів на стадії ініціювання, то її величина 0,5 говорить про те, що обрив ланцюга відбувається не рекомбінацією макрорадикалів, характерною для дієнів (реакція (4):

$$\text{НОМ}_m\bullet + \text{НОМ}_n\bullet \rightarrow \text{НОМ}_{m+n}\text{ОН}, \qquad (4)$$

а іншим способом. При обриві рекомбінацією середньочислова функціональність по мітці мала б бути рівною 1, адже олігомер містить дві кінцеві гідроксильні групи. Ймовірність зустрічі двох макрорадикалів, половина з яких містить мітку, дає це значення функціональності по мітці. Можна припустити, що обрив ланцюга

здійснюється первинними гідроксильними радикалами або шляхом передачі ланцюга на молекулу ПВ (рівняння (5)):

$$HOM_n\bullet + \bullet OH\ (HOOH) \rightarrow HOM_nOH + (\bullet OH). \qquad (5)$$

Для остаточного вирішення цього питання були залучені методи визначення порядків реакції полімеризації по ініціатору і по мономеру, термохімічні, кінетичні та квантово-хімічні розрахунки.

Функціональність олігоізопрену, синтезованого в розчині ацетону. Розподіл функціональності олігомерів ізопрену при полімеризації в міченому ^{14}C ацетоні представлений на рис. 6.

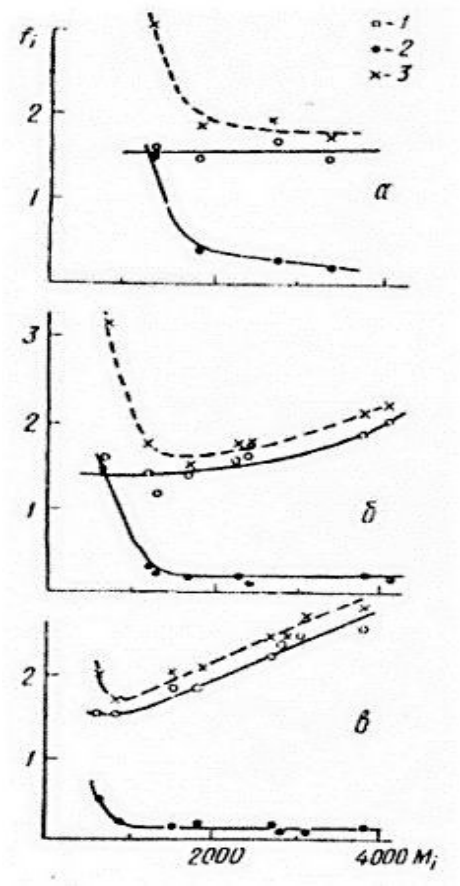


Рис. 6. Функціональність фракцій різної молекулярної маси олігоізопрену, синтезованого в розчині ацетону, за гідроксильними групами, яка визначена ацетилюванням (1), по мітці (2) і загальна (3). Конверсія мономера, % мас.: *а* – 15,5; *б* – 30,3; *в* – 67,6

Як видно з рис. 6, висока функціональність по мітці в усіх зразках спостерігається в одній-двох низькомолекулярних фракціях. В інших фракціях функціональність по мітці залишається постійною або наближається до неї, дорівнюючи величині 0,15-0,20. При конверсіях 30,3 % і 67,6 % зростання загальної функціональності цих фракцій із збільшенням молекулярної маси викликано зростанням функціональності за гідроксильними групами, визначеної ацетилюванням. У зразку з конверсією 15,5 % загальна функціональність у

високомолекулярних зразках не підвищена, що свідчить про відсутність передачі ланцюга на полімер при низьких конверсіях.

Характер залежності функціональності, визначеної по мітці, свідчить про входження ацетону до складу олігомерів на стадії ініціювання, оскільки функціональність по мітці не залежить від молекулярної маси зразків (крім вкрай низькомолекулярних фракцій). Підвищена функціональність по мітці в низькомолекулярних фракціях може вказувати на переважне ініціювання фрагментами радикалів, які містять ацетон. У процесі полімеризації ці фрагменти можуть розпадатися з виділенням ацетону, в результаті чого функціональність по мітці досягає більш низького стабільного значення. Проте загальна функціональність дорівнює приблизно 2, що робить ці олігомери здатними до тверднення. При низьких конверсіях мономера і низьких молекулярних масах олігомер має характеристики, які дещо відрізняються між собою, але загальні висновки залишаються тими самими.

Визначення порядків реакції полімеризації по мономеру та по ініціатору.

Порядки реакції полімеризації по мономеру та по ініціатору важливі для інтерпретації механізмів ініціювання та передачі ланцюга. Наведені результати вивчення порядків реакції полімеризації по мономеру та по ініціатору характеризують процеси взаємодії компонентів у полімеризаційній системі. Виявлені відхилення експериментальних величин від показників ідеальної полімеризації $V_p = K_p[M]^m[I]^n$ (m = 1, n = 0,5), свідчать про специфічність полімеризації дієнів у присутності ПВ. Інтерпретація цих результатів з урахуванням власних та літературних даних з точки зору взаємодій компонентів полімеризаційної системи буде подана далі.

Результати визначення порядків при полімеризації ізопрену під дією ПВ у розчині ІПС наведені на рис. 7 і 8.

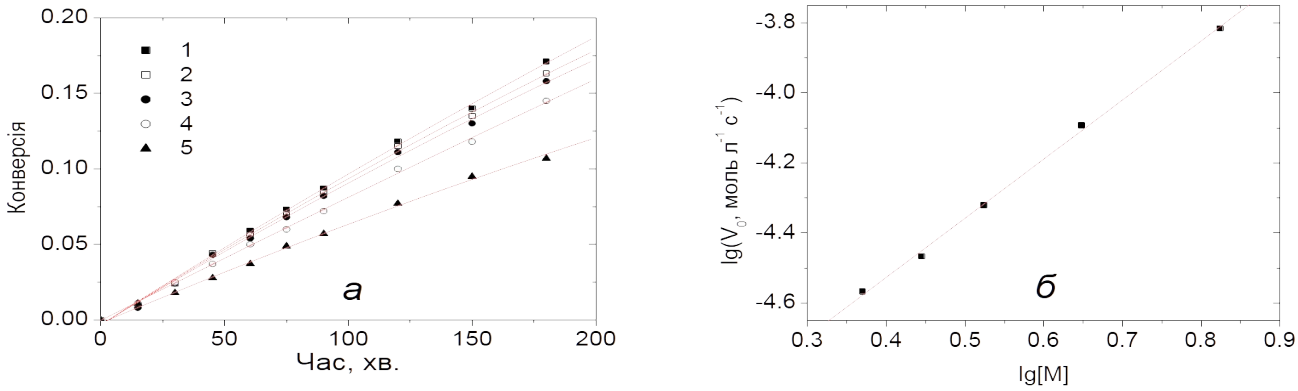


Рис. 7. Визначення порядку реакції полімеризації по мономеру. Кінетичні криві полімеризації ізопрену (*а*) і залежність початкової швидкості полімеризації від концентрації ізопрену (*б*) в розчині ІПС. Концентрація мономера, моль/л: 1 – 6,67; 2 – 4,45; 3 – 3,34; 4 – 2,79; 5 – 2,34. Концентрація ПВ – 1,00 моль/л

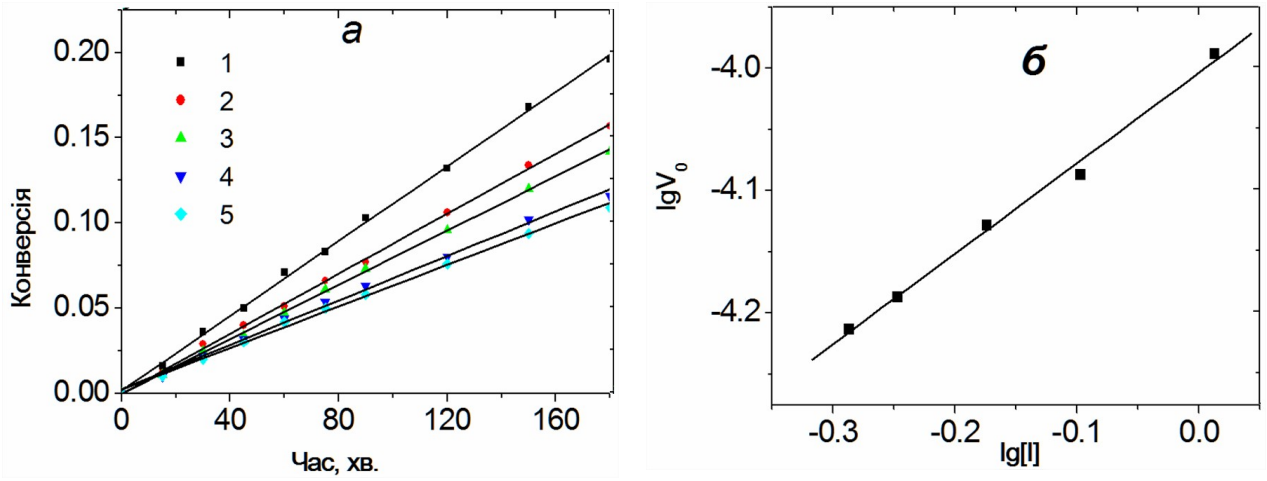


Рис. 8. Визначення порядку реакції полімеризації по ініціатору. Кінетичні криві полімеризації ізопрену (*а*) і залежність початкової швидкості полімеризації від концентрації ПВ (*б*) у розчині ІПС. Концентрація ПВ, моль/л: 1 – 1,030; 2 – 0,800; 3 – 0,669; 4 – 0,566; 5 – 0,516. Концентрація ізопрену – 5,52 моль/л

Усереднені по п'яти серіях (при довірчому інтервалі 95 %) значення порядків становили:

порядок по мономеру $m = 1{,}69 \pm 0{,}05$

порядок по ініціатору $n = 0{,}75 \pm 0{,}04$.

Аналогічні залежності знайдені для ряду інших мономерів та ініціаторів. Усі величини порядків по мономеру та по ініціатору містяться в табл. 3.

Таблиця 3

Порядки реакцій по мономеру та по ініціатору при радикальній полімеризації деяких мономерів

Мономер	Ініціатор	Розчинник	Порядок по	
			мономеру	ініціатору
Ізопрен	ПБ	ІПС	1,04 ± 0,07	0,46 ± 0,03
Ізопрен	ГПК	ІПС	1,46 ± 0,05	0,67 ± 0,03
Ізопрен	ПВ	ІПС	1,69 ± 0,05	0,75 ± 0,04
Ізопрен	ПВ	Ацетон	1,60 ± 0,07	0,82 ± 0,05
Ізопрен	ПВ	Циклогексанон	1,76 ± 0,14	0,82 ± 0,05
Стирол	ПВ	ІПС	1,76 ± 0,21	0,66 ± 0,04
Метилметакрилат	ПВ	ІПС	1,37 ± 0,14	0,72 ± 0,07

Порівняльний аналіз результатів табл. 3 дозволяє зробити висновок, що величини обох порядків, які близькі до значень для ідеальної полімеризації, мають місце тільки при використанні пероксиду бензоїлу (ПБ). В усіх інших випадках, включаючи гідропероксид кумолу (ГПК), порядки відхиляються від ідеальних величин, що свідчить про специфічні взаємодії між компонентами у полімеризаційній системі.

Відхилення від ідеальної полімеризації може бути спричинене багатьма факторами. Перевищення порядку по мономеру над $m = 1$ свідчить про взаємодію між мономером та ініціатором з утворенням комплексу, при цьому $m = 1,5$. Перевищення над порядком по ініціатору $n = 0,5$ свідчить про внесок лінійного обриву ланцюга. Лінійний обрив може здійснюватися шляхом передачі ланцюга макрорадикалом на один із компонентів системи. Передачею ланцюга макрорадикалом на мономер та розчинник у зазначеній системі, як свідчать літературні дані, можна знехтувати, а передача ланцюга на полімер незначна при низьких конверсіях мономера. Ось чому обрив ланцюга із збереженням кінцевої гідроксильної групи може здійснюватися лише завдяки обриву гідроксильним радикалом або передачею його на ініціатор ПВ.

ПРИРОДА ТА РЕАКЦІЙНА ЗДАТНІСТЬ ГІДРОКСИЛЬНИХ ГРУП В ОЛІГОДІЄНАХ

Разом з результатами розподілу за типами функціональності, хімічний аналіз гідроксильних груп та їхня реакційна здатність дають додаткову інформацію про механізм полімеризації під дією ПВ. Метод кінетики ацетилювання гідроксильних груп в сумішах спиртів або в полімерах (олігомерах), в яких гідроксильні групи відрізняються видом (первинні, вторинні, третинні) дає можливість диференціювати ці групи за реакційною здатністю. Така інформація корисна не тільки для прогнозування поведінки олігомера при хімічних взаємодіях, але й для розуміння механізмів їх появи в олігомері. Сам ПВ і продукти його перетворень, включаючи гідроксильні радикали, з огляду на їхню високу хімічну і окислювальну активність впливають на всі стадії полімеризації – ініціювання, обрив ланцюга, реакції передачі ланцюга.

Кінетика ацетилювання гідроксильних груп

У роботі виконані кінетичні дослідження реакційної здатності гідроксильних груп в олігомерах, синтезованих у різних розчинниках. Для цього було задіяно метод кінетичного ацетилювання гідроксильних груп оцтовим ангідридом. Для обробки даних кінетичного ацетилювання використано рівняння другого порядку:

$$kt = \frac{1}{(b-a)} \cdot \ln \frac{a(b-x)}{b(a-x)},$$

де: k – константа швидкості, л моль$^{-1}$ с$^{-1}$; a – концентрація гідроксильних груп в олігомері, екв/л; b – концентрація оцтового ангідриду, моль/л; x – кількість реагентів, які прореагували за час t. Залежність $ln[(b-x)/(a-x)] - t$ є прямолінійною в усьому проміжку часу, якщо гідроксильні групи мають однакову реакційну здатність. Якщо ж у молекулі наявні два (або декілька) типів гідроксильних груп з різною реакційною здатністю, то пряма з часом реакції виявляє злам(и), після чого її кут нахилу зменшується. Вміст більш активних гідроксильних груп a_1 знаходять по відрізку на осі ординат A по перетину з менш крутою гілкою графіка:

$$A = \ln \frac{b-a_1}{a-a_1}.$$

Кінетичні залежності для деяких олігомерів зображені на рис. 9. Злами на графіках, які свідчать про нееквівалентність гідроксильних груп, знайдені для олігомерів, синтезованих у пропіловому та ізопропіловому спиртах (рис. 9*б* і 9*в*). У той же час злам відсутній на графіку для олігомера, який отримано в метиловому спирті (рис. 9*а*).

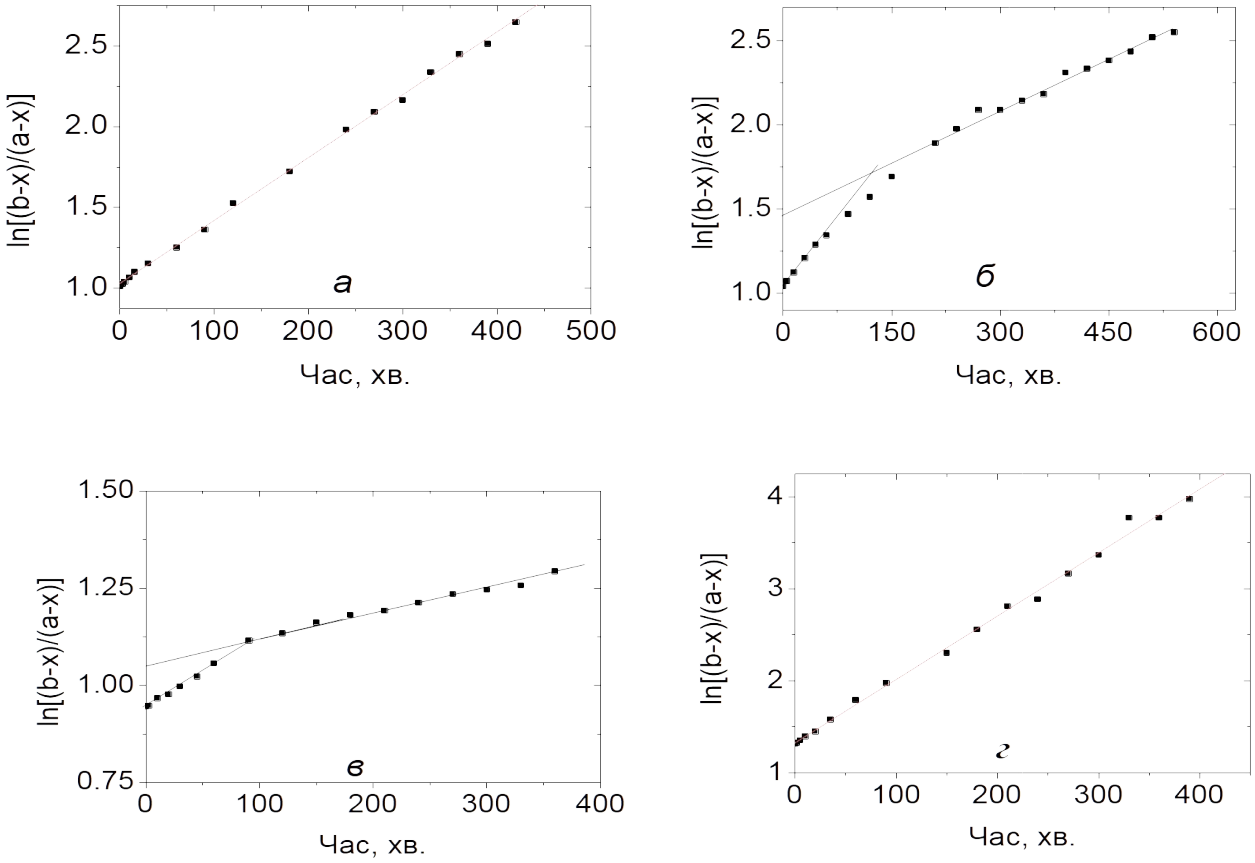


Рис. 9. Графіки ацетилювання гідроксильних груп у координатах рівняння другого порядку для олігомерів, отриманих у спиртах: (*а*) метиловий, (*б*) пропіловий, (*в*) ізопропіловий, (*г*) СКД-ГТР

Більшість гідроксильних груп (орієнтовно 75 мол. %) при полімеризації дієнів в розчинах спиртів знаходиться у кінцевій ланці зі структурою алілового спирту. Інша частина (приблизно 25 %) знаходиться у складі спиртового гідроксилвмісного фрагменту. При використанні метилового спирту як розчинника кінцевий фрагмент довший на одну метиленову групу порівняно з алільним фрагментом. Тому реакційна здатність обох гідроксильних груп буде майже однаковою, і злам на кінетичній кривій буде малопомітним або відсутнім. Злам також відсутній для олігомера СКД-ГТР, який має еквівалентні кінцеві гідроксильні групи, що вводяться однаковими фрагментами ініціатора 4,4′-азо-біс-(4-ціанпентанол)у (АЦП). Це свідчить, що в цьому олігомері кінцеві гідроксильні групи, які вводяться при ініціюванні, мало відрізняються за реакційною здатністю від гідроксильних груп, які вводяться фрагментом метилового спирту.У пропіловому та ізопропіловому спиртах нееквівалентність гідроксильних груп виявляється досить чітко.

Результати визначення констант швидкості ацетилювання гідроксильних груп розміщені в табл. 4. Для порівняння наведені константи швидкості ацетилювання деяких низькомолекулярних спиртів, в яких проводили полімеризацію.

Таблиця 4

Константи швидкості ацетилювання менш активних і вміст більш активних гідроксильних груп в олігодієнах

Олігодієни (спирти-розчинники)	Константи швидкості менш активних груп $k \cdot 10^4$, л моль$^{-1}$ с$^{-1}$	Вміст більш активних груп, %
Олігомери		
Метиловий	3,50	100
Етиловий	2,80	78,0
Пропіловий	4,34	66,5
Ізопропіловий	2,80	66,6
Ацетон	4,32	33,9
СКД-ГТР	5,82	100
СКДП-Н	2,80	66,2
ПДИ-1	1,40	59,2
Лапрол-2002	0,825	95,0
Спирти		
Метиловий	19,27 ± 2,24	-
Етиловий	14,55 ± 0,24	-
Пропіловий	14,75 ± 1,21	-
Ізопропіловий	0,775 ± 0,066	-

Як видно з табл. 4, олігомери, синтезовані в розчинах спиртів з використанням ПВ, містять гідроксильні групи з різною реакційною здатністю. Це може бути результатом введення нееквівалентних гідроксильних груп з фрагментами спиртів при ініціюванні полімеризації. Вміст таких менш активних груп має дорівнювати 25 мол. %. Проте він близький до очікуваного тільки в олігомерах, отриманих в етиловому, і відносно близький до цього значення для олігомерів, отриманих в пропіловому та ізопропіловому спиртах. Коолігомер аніонної полімеризації ПДИ-1 містить менш активні вторинні групи. Дані табл. 4 також свідчать, що поліетерний олігомер Лапрол-2002 з вторинними гідроксильними групами має значно нижчу реакційну здатність, ніж олігодієни. Реакційна здатність гідроксильних груп у низькомолекулярних спиртах суттєво переважає відповідну величину в олігомерах, що, ймовірно, пояснюється меншими дифузійними та стеричними утрудненнями в реакції їх ацетилювання. У вторинному ІПС реакційна здатність значно нижча, ніж у відповідному олігомері, що може свідчити про відсутність вторинних гідроксильних груп у ньому. Проте групи з різною реакційною здатністю виявлені і в цьому олігомері. Можливо, відмінності в реакційній здатності менш активних груп пояснюються неоднаковою структурою ланок, які вводяться фрагментами спиртів по радикальному центру при α-карбоні відносно гідроксильної групи спирту.

Кінетика реакції уретаноутворення (РУУ)

З метою отримання додаткової інформації про гідроксильні групи олігодієнів, синтезованих під дією ПВ, була вивчена кінетика РУУ. Для зменшення кількості параметрів, що впливають на цю реакцію, виміри були проведені в масі олігомера при кімнатній температурі без каталізатора з використанням реагента з однією ізоціанатною групою – фенілізоціанату (ФІЦ). У таких умовах вдається уникнути побічних реакцій. Кінетичні криві РУУ обробляли в координатах рівняння другого порядку при рівних концентраціях гідроксильних та ізоціанатних груп, в яких залежність між концентрацією і часом в рівнянні $C_0/C - 1 = C_0kt$ є прямолінійною (C_0 і C – початкова і поточна концентрації ізоціанатних груп, k – константа швидкості). Відповідні залежності для ряду олігомерів наведені на рис. 10 і 11. Типовою є експериментальна крива для олігоізопрену, отриманого в розчині метилового спирту (рис. 10).

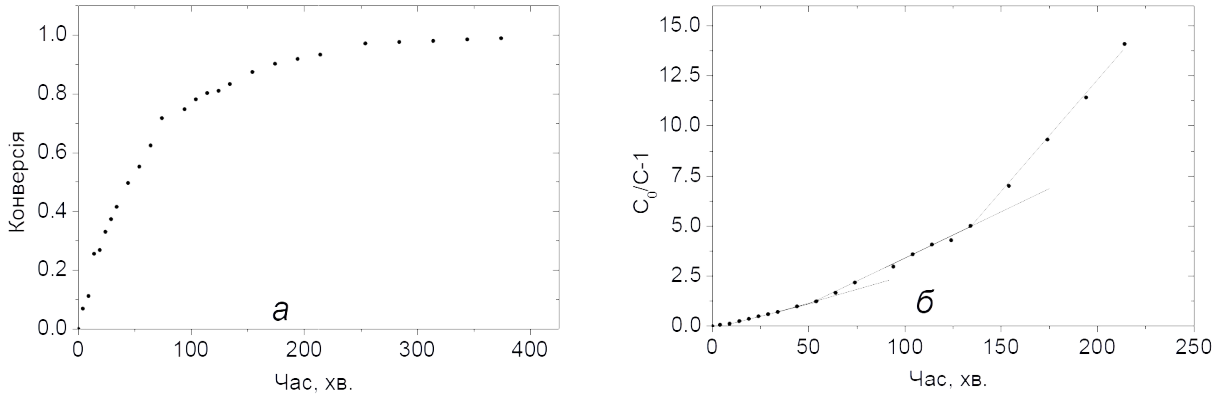


Рис. 10. Конверсія ізоціанатних груп (*а*) і залежність в координатах рівняння другого порядку (*б*) для олігоізопрену, отриманого в розчині метилового спирту. [NCO] = 0,873 екв/л

Рис. 10*б* демонструє, що кінетична залежність не є типовою для рівняння другого порядку. Вона складається з окремих ділянок, кожна з яких є прямолінійною, але має інший кут нахилу. Розрахунки констант швидкості РУУ для кожної ділянки окремо розміщені в табл. 5. При цьому виходили з того, що поточна концентрація ізоціанатних груп в точці зламу дорівнює початковій концентрації на ділянці, що розглядається.

Таблиця 5

Характеристики прямолінійних ділянок на залежності в координатах рівняння другого порядку для олігоізопрену, отриманого у розчині метилового спирту. [NCO] = 0,873 екв/л

Діапазон часу, хв.	Діапазон конверсій α	Діапазон [OH], екв/л	Кутовий коефіцієнт $tg\alpha*10^4$	Константа швидкості k_0*10^4, л моль$^{-1}$ с$^{-1}$	Початкова швидкість на ділянці V_0, моль л$^{-1}$ с$^{-1}$
0-54	0-0,552	0,847-0,390	3,83	4,385	3,34
54-134	0,552-0,834	0,390-0,145	7,73	19,8	3,01
134-214	0,834-0,934	0,145-0,058	18,8	130	2,73

Наявність кількох прямолінійних ділянок на кінетичних кривих другого порядку можна трактувати з точки зору уявлень Ентеліса-Тігера про утворення агрегатів полярних гідроксильних груп (кластерів) в неполярному олігомері, яке реалізується за рахунок водневих зв'язків. Можливо, що після того, як найактивніші гідроксильні групи в кластері прореагували з утворенням уретанових груп, в реакцію вступають інші гідроксильні групи. До складу кластера можуть входити також уретанові групи. Результати розрахунків, наведені в табл. 5, показують, що константи швидкості реакції РУУ закономірно зростають, проте початкові швидкості на кожній ділянці окремо відрізняються незначно.

Таке ж явище спостерігається і в олігомерах, отриманих у розчинах інших спиртів (рис. 11). Так, олігоізопрени, синтезовані в розчинах ізомерних бутилових спиртів, на графіках в координатах конверсія – час показують низку порушень монотонності на переходах з однієї ділянки залежності в іншу.

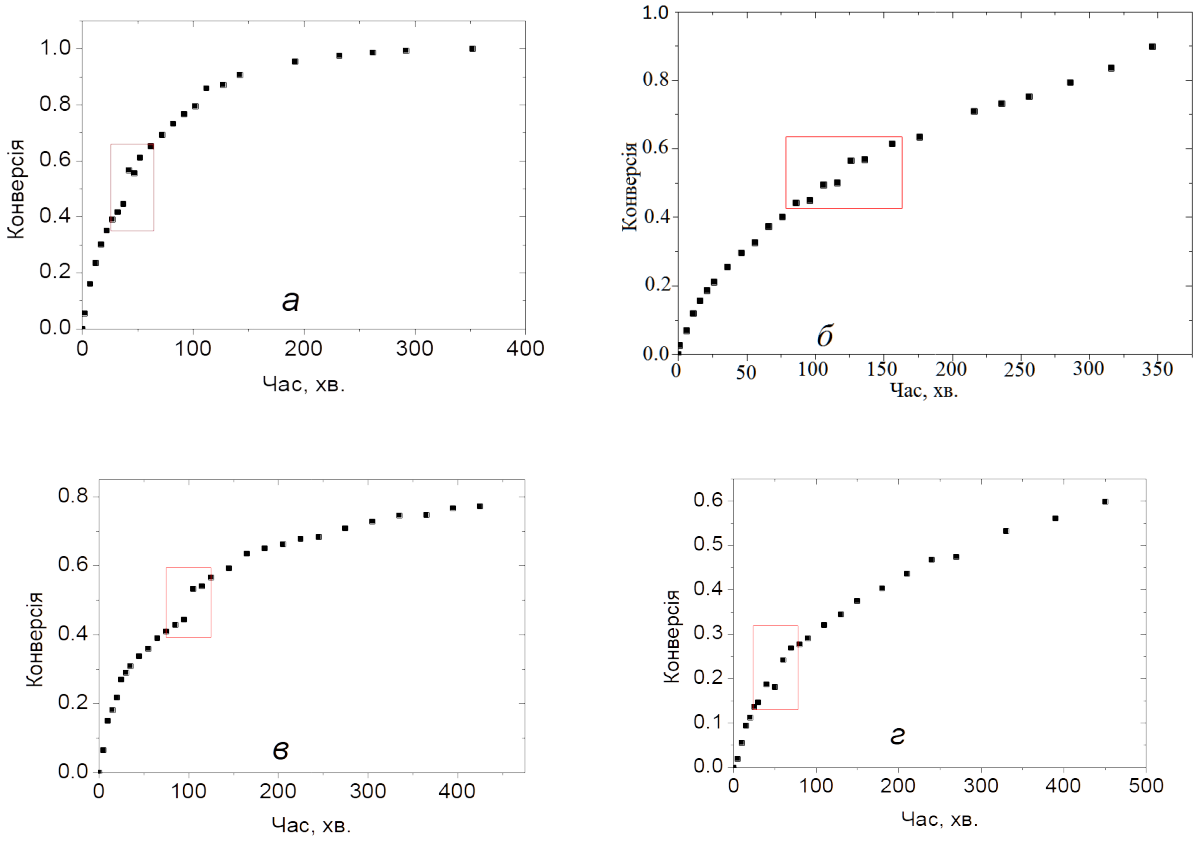


Рис. 11. Конверсія гідроксильних груп для олігоізопренів, отриманих у розчинах бутилових спиртів: *а*) н-бутанол; *б*) ізобутанол; *в*) втор-бутанол; *г*) трет-бутанол

Графіки на цих ділянках демонструють, що залежності до і після переходу описуються різними кривими і не супрягаються між собою. Найбільш різкі стрибки спостерігаються в проміжках конверсій гідроксильних груп 0,445-0,567 (37-42 хв.) для н-бутанолу, 0,500-0,565 (116-126 хв.) для ізобутанолу, 0,443-0,532 (95-105 хв.) для втор-бутанолу, 0,180-0,242 (50-60 хв.) для трет-бутанолу. Відповідно відрізняються і константи початкової швидкості $k{\cdot}10^4$: 3,24; 1,36; 1,86 і 1,39 л моль$^{-1}$ с$^{-1}$. Однак треба пам'ятати, що це ефективні величини, оскільки реакція

уретаноутворення є взаємодією комплексів різного типу між реагуючими групами в різних кластерах. Відмінність у реакційній здатності пояснюється відмінністю типів кінцевих гідроксильних груп в олігомерах, синтезованих у різних бутилових спиртах, які зв'язані з радикалами різної довжини. Це повинно впливати як на участь спирту у комплексоутворенні з ініціатором та мономером, так і на константи розкладу потрійного комплексу. Крім того, наявність значної кількості атомів гідрогену в спиртах із значною довжиною вуглеводневого радикала, як свідчать літературні дані, можуть значно ускладнювати радикальні реакції і суттєво змінюють характеристики реакційного середовища.

Експериментальні кінетичні параметри по РУУ наведені в табл. 6.

Таблиця 6

Кінетичні параметри РУУ (константи швидкості та початкові швидкості реакції) в олігомерах, синтезованих у різних спиртах

Спирт-розчинник	Початкова концентрація [OH], екв $л^{-1}$	Константа швидкості $k_0 \cdot 10^4$, л $моль^{-1}$ $с^{-1}$	Початкова швидкість $V_0 \cdot 10^4$, моль $л^{-1}$ $с^{-1}$
Метиловий	0,873	4,385	3,340
Етиловий	0,770	5,57	3,990
Пропіловий	0,768	6,40	3,785
Ізопропіловий	0,717	1,50	0,772
н-Бутиловий	1,293	3,24	5,425
ізо-Бутиловий	1,305	1,36	2,323
втор-Бутиловий	1,598	1,86	4,960
трет-Бутиловий	0,819	1,39	0,896

Дані табл. 6 свідчать, що умовно величини констант швидкості на першому етапі РУУ можна розділити на дві групи: більш високі в олігомерах, отриманих у первинних спиртах, і нижчі – в отриманих у вторинних та третинному спиртах. Ці величини можуть відображати будову кластерів, обумовлену наявністю в них більш або менш реакційноздатних груп, які вводяться в олігомери первинними, вторинними та третинним спиртами. Зрозуміло, що в цих кластерах знаходяться й кінцеві групи алільного типу, які вводяться первинним радикалом кротилового спирту. Кінетичні дані реакції РУУ підтверджують уявлення про участь спиртів у реакції ініціювання. По суті, олігомери, синтезовані в розчинах різних спиртів, є різними РЗО з точки зору реакційної здатності їхніх гідроксильних груп.

МЕХАНІЗМИ ЕЛЕМЕНТАРНИХ СТАДІЙ РЕАКЦІЇ ПОЛІМЕРИЗАЦІЇ ДІЄНІВ В РОЗЧИНАХ ПІД ДІЄЮ ПЕРОКСИДУ ВОДНЮ

Для пояснення механізмів генерування первинних радикалів та обриву ланцюга у системі дієн-ПВ-ІПС були виконані додаткові обчислення. Для цього проведено термохімічні розрахунки ентальпій реакцій розкладу можливих комплексів за участю ПВ та реакції передачі ланцюга макрорадикалом, квантово-

хімічне моделювання комплексоутворення між компонентами системи, а також кінетичні розрахунки реакцій за участю макрорадикалів.

Термохімічне дослідження елементарних стадій полімеризації

Термохімічні розрахунки ентальпій реакцій ΔH^0 виконані за рівнянням:

$$\Delta H^0 = \Sigma(\Delta_f H^0)_{кінц} - \Sigma(\Delta_f H^0)_{вих},$$

де $\Sigma(\Delta_f H^0)_{кінц}$ і $\Sigma(\Delta_f H^0)_{вих}$ – сума стандартних ентальпій продуктів реакції та вихідних речовин. Стандартні ентальпії взяті з довідкової літератури або розраховувалися за адитивно-груповим методом Бенсона. Термохімічні величини стандартних ентальпій $\Delta_f H^0$ молекул і радикалів, які необхідні для розрахунків можливих реакцій генерування первинних радикалів за участю ПВ, наведені в табл. 7.

Таблиця 7

Стандартні ентальпії реакцій генерування радикалів за участю ПВ

Реакція	ΔH^0, кДж/моль
$H_2O_2 \rightarrow 2\ \bullet OH$	214,2
$H_2O_2 \rightarrow HO_2\bullet + \bullet H$	369
Схема Спіріна-Грищенка $H_2O_2 + (CH_3)_2CHOH \rightarrow (CH_3)_2C\bullet OH + \bullet OH + H_2O$	99,2
Схема Денисова-Харитонова $(CH_3)_2CHOH + HOOH + HOCH(CH_3)_2 \rightarrow 2\ (CH_3)_2CHO\bullet + 2\ H_2O$	94,0
Схема Данклеффа $H_2O_2 + (CH_3)_2CHOH \rightarrow (CH_3)_2CHO\bullet + \bullet OH + H_2O$	152
$H_2O_2 + CH_2{=}CHCH{=}CH_2 \rightarrow HOCH_2CH{=}CHCH_2\bullet + \bullet OH$	46,0
$(CH_3)_2CHOH + CH_2{=}CH\text{-}CH{=}CH_2 \rightarrow (CH_3)_2CHO\bullet + CH_3\text{-}CH\bullet CH{=}CH_2$	182,2
$H_2O_2 + CH_2{=}CHCH{=}CH_2 + (CH_3)_2CHOH \rightarrow HOCH_2CH{=}CHCH_2\bullet + (CH_3)_2C\bullet OH + H_2O$	- 69,0

Дані табл. 7 свідчать, що гомолітичний розклад ПВ на два гідроксильні радикали неможливий. Цей факт добре відомий фахівцям з ПВ, проте в літературі з полімерної хімії досі часто наводять цю реакцію як джерело первинних гідроксильних радикалів, які ініціюють полімеризацію. Тим більше неможлива реакція з утворенням пергідроксильного радикала.

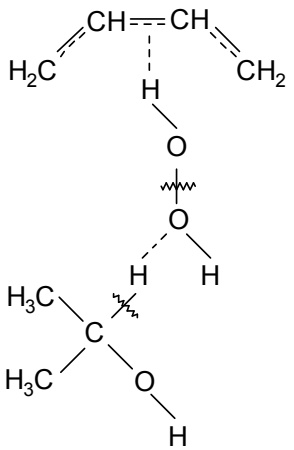
Жодна з можливих реакцій взаємодії ПВ з розчинником ІПС не є ентальпійно вигідною. Реакція з утворенням гідроксильного і гідроксилвмісного радикалів (схема Спіріна-Грищенка) дає потрібні радикали, але має позитивну ентальпію, що вказує на невідповідність такого механізму генерації радикалів. Додатовий аргумент проти цієї схеми полягає в тому, що при рекомбінації макрорадикалів, ініційованих зазначеними первинними радикалами, функціональність по мітці при використанні міченого ^{14}C ІПС становила б 1 (одна первинна гідроксильна група), в той час як вона дорівнює 1,5. Схема Денисова-Харитонова не передбачає утворення

гідроксильних або гідроксилвмісних радикалів, які знайдені в експерименті. Схема Данклеффа також не відповідає експериментам як через високу позитивну ентальпію реакції, так і по невідповідності експериментально знайденій функціональності. До того ж додаткові досліди показали, що ПВ взагалі не взаємодіє з ІПС при температурі 90 °С протягом 10 год., оскільки концентрація ПВ не змінюється, а хроматограма показує лише сліди ацетону, який мав би утворитися при взаємодії гідроксильного радикалу з ІПС. Ці дані підтверджені хімічним і газовим аналізом. Найменшу ентальпію має реакція прямої взаємодії ПВ з бутадієном, але й вона є позитивною.

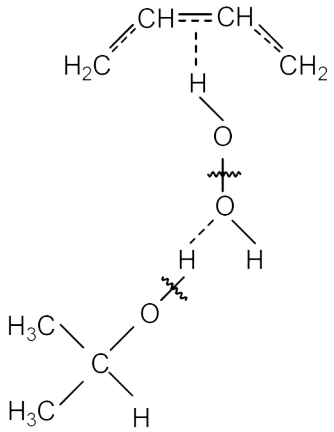
З усіх можливих реакцій взаємодії компонентів зазначеної системи негативну ентальпію має лише реакція утворення потрійного комплексу за участю бутадієну, ПВ і ІПС. Далі цей комплекс розкладається з утворенням двох первинних радикалів: 4-кротилолу, який є продуктом приєднання гідроксильного радикала до молекули бутадієну, та 2-ізопропілолу з радикальним центром на α-атомі карбону. Ці радикали утворюються при узгодженому (концертному) розкладі комплексу одночасно по двох зв'язках.

Квантово-хімічний розрахунок потрійного комплексу [пероксид водню-ізопропіловий спирт-бутадієн]

Дослідження можливості утворення цього потрійного комплексу проведено квантово-хімічним розрахунком за неемпіричним методом Хартрі-Фока у розширеному базисі B3LYP/6-31G**. Будова ймовірних комплексів може бути представлена такими схемами:



А



Б

Атом гідрогену ПВ координується спряженою системою π-електронів бутадієну з утворенням π-комплексу, за рахунок чого послаблюється пероксидний зв'язок у ПВ, як це спостерігається при утворенні водневого зв'язку молекулою ПВ у конденсованому середовищі. Друга частина молекули ПВ через атом кисню взаємодіє з молекулою спирту. Очікувалося, що в цій взаємодії приймає участь α-атом гідрогену спирту (структура *А*), енергія зв'язку якого з карбоном ослаблена впливом гідроксильної групи. Однак розрахунки показали, що така координація просторово не реалізується: атом оксигену ПВ взаємодіє з атомом гідрогену гідроксильної групи ІПС (структура *Б*). Розташування молекул в комплексі показано на рис. 12.

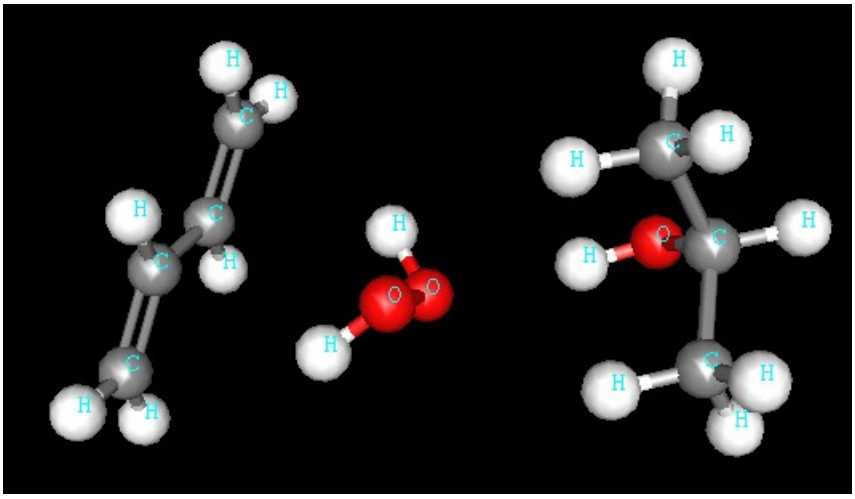


Рис. 12. Геометрична структура комплексу [бутадієн···ініціатор···розчинник] у мінімумі потенційної енергії

Відповідно до структури *Б* при розпаді потрійного комплексу має утворюватися ізопропоксирадикал $(CH_3)_2CO\bullet$. Однак оксильні радикали спиртів здатні перегруповуватися у відповідні гідроксилвмісні радикали з виграшем енергії (54,8 кДж/моль для радикалів ІПС), що і має місце в зазначеному випадку:

$$(CH_3)_2CHO\bullet \rightarrow (CH_3)_2C\bullet OH.$$

Не виключено, що ізомеризація відбувається при розпаді потрійного комплексу в перехідному стані ще до утворення ізопропокси радикала. Саме останній радикал ініціює полімеризацію разом з радикалом 4-кротилового спирту $HOCH_2CH{=}CHCH_2\bullet$.

Аналогічні розрахунки були виконані для потрійного комплексу [ізопрен···ініціатор···розчинник]. Вони також привели до висновку про можливість утворення і розкладу потрійного комплексу з утворенням гідроксилвмісних ініціювальних радикалів.

Кінетичне дослідження реакцій макрорадикалів

Інша важлива особливість процесу полімеризації дієнів під дією ПВ – це обрив ланцюга. Згідно з даними використання мічених спиртів функціональність по мітці буде дорівнювати 0,5 тільки у тому випадку, якщо обрив ланцюга рекомбінацією макрорадикалів не реалізується. В цьому випадку функціональність по мітці дорівнювала б 1, оскільки мічені і немічені первинні радикали генеруються в рівних кількостях:

$$HOM_m\bullet + HOC(CH_3)_2M_n\bullet \rightarrow HOM_{m+n}C(CH_3)_2OH.$$

Функціональність 0,5 можлива лише при обриві макрорадикалів шляхом передачі ланцюга на інші гідроксилвмісні компоненти системи або шляхом рекомбінації з первинними радикалами. Передача ланцюга на мономер та розчинник незначна, на полімер при низьких конверсіях також незначна. Обрив ланцюга рекомбінацією з гідроксильними радикалами малоймовірний, тому що їх дуже мало, а термін їхнього існування дуже короткий через високу активність і неселективність взаємодії з іншими компонентами. У той же час з літератури відомо про високу активність ПВ у реакціях передачі ланцюга, що іноді застосовується для зниження молекулярної маси полімерів. При олігомеризації концентрація ініціатора набагато вища, ніж при

отриманні високомолекулярних полімерів. Ось чому у випадку ПВ обрив ланцюга макрорадикалами майже повністю здійснюється на цих молекулах шляхом розриву зв'язку О-О з регенерацією гідроксильного радикала:

$$HOM_n\bullet + HOOH \rightarrow HOM_nOH + \bullet OH.$$

При цьому в молекулу олігомера входить кінцева гідроксильна група з ПВ. При розрахунках використані літературні дані для значень констант швидкості відповідних реакцій (табл. 8):

Таблиця 8

Константи швидкостей реакцій при полімеризації ізопрену при 90 °С

Ч.ч.	Реакція	Константа швидкості, л моль$^{-1}$ с$^{-1}$
1	Обрив ланцюга рекомбінацією	$k_t = 1{,}33 \cdot 10^8$
2	Передача ланцюга на ПВ (120 °С)	$k_{tr} = 31{,}2$
3	Ріст ланцюга	$k_p = 164{,}50$

Швидкості реакцій передачі ланцюга макрорадикалом на ПВ та обриву рекомбінацією макрорадикалів, розраховані по цих константах і по експериментально знайденій початковій швидкості полімеризації ізопрену в ІПС (табл. 1: $V_0 = 3{,}576 \cdot 10^{-5}$ моль л$^{-1}$ с$^{-1}$ при [М]=3,6 моль л$^{-1}$, [І]=0,6 моль л$^{-1}$), показали, що частка обриву макрорадикалів передачею на ПВ дорівнює 89 %. Урахування даних по порядках реакції полімеризації по мономеру та по ініціатору і функціональності по мітці вказує на те, що обрив ланцюгів практично здійснюється майже повністю передачею на ПВ.

Порівняння констант швидкостей реакцій гідроксильного радикала з різними молекулами при полімеризації ізопрену (табл. 9) приводить до висновку, що найімовірнішою є реакція з мономером (передача радикального центру на мономер).

Таблиця 9

Константи швидкості реакцій гідроксильного радикала при 90 °С

Реакція	Субстрат	Константа швидкості, л моль$^{-1}$ с$^{-1}$
1	Ізопрен	$41{,}2 \cdot 10^9$
2	Олігомер	$2{,}47 \cdot 10^9$
3	ПВ (120 °С)	$2{,}7 \cdot 10^7$
4	ІПС	$3{,}30 \cdot 10^9$

Як видно з табл. 9, реакцією гідроксильного радикала з ПВ можна знехтувати, оскільки її швидкість на 2-3 порядки нижча, ніж швидкості з іншими компонентами системи. Константа швидкості реакції гідроксильного радикала з поліізопреном була розрахована по даних для реакції гідроксильного радикала з α-метилстиролом. Розрахунки проводились не по подвійному зв'язку, а по реакції з метильною групою з утворенням алільного радикала, як це відбувається при взаємодії з молекулою поліізопрену (відщеплення атома гідрогену в α-метиленовій групі по відношенню до подвійного зв'язку).

Найбільша швидкість має місце у реакції з мономером (табл. 9), тобто гідроксильний радикал має реініціювати полімеризацію. Проте дані по

функціональності суперечать цьому, вказуючи на те, що основною реакцією є взаємодія гідроксильного радикала з олігомером. Реакція з ІПС також активно не протікає, про що свідчить відсутність ацетону в продуктах реакції. Найвірогідніше причина такої селективності пов'язана з високою реакційною здатністю гідроксильного радикала, що унеможливлює його міграцію на значні відстані від місця утворення.

КІНЕТИЧНА СХЕМА ПОЛІМЕРИЗАЦІЇ ДІЄНІВ ПІД ДІЄЮ ПЕРОКСИДУ ВОДНЮ В РОЗЧИННИКАХ

Виходячи з наведених вище експериментальних даних і розрахунків запропонована нова схема радикальної полімеризації дієнів у розчинах спиртів під дією ПВ на прикладі найбільше поширеної полімеризаційної системи бутадієн-ПВ-ІПС. У цій схемі показані стадії полімеризації, які демонструють принципові відмінності від загальноприйнятої на сьогодні схеми. Як свідчать наведені вище результати, ця схема справедлива для нижчих аліфатичних спиртів C_1-C_3, а також для ізопрену.

I. Ініціювання полімеризації

1. Генерування первинних радикалів через узгоджений розпад потрійного комплексу бутадієн-ПВ-ІПС з одночасним утворенням радикалів кротилового та ізопропілового спиртів:

$$CH_2{=}CHCH{=}CH_2 + H_2O_2 + (CH_3)_2CHOH \rightarrow$$

$$\rightarrow [\text{бутадієн}\cdot\cdot\cdot\text{ПВ}\cdot\cdot\cdot\text{ІПС}] \rightarrow$$

$$HOCH_2CH{=}CHCH_2\bullet + (CH_3)_2C\bullet OH + H_2O.$$

2. Ініціювання радикалом кротилового спирту:

$$HOCH_2CH{=}CHCH_2\bullet + CH_2{=}CHCH{=}CH_2 \rightarrow HOCH_2CH{=}CHCH_2CH_2CH{=}CHCH_2\bullet$$

3. Ініціювання радикалом ізопропілового спирту:

$$HO\overset{\bullet}{C}(CH_3)_2 + CH_2{=}CHCH{=}CH_2 \rightarrow HOC(CH_3)_2CH_2CH{=}CHCH_2\bullet$$

Ріст ланцюга

4. Приєднання мономера до радикала з кінцевою первинною гідроксильною групою:

$$HOCH_2CH{=}CHCH_2CH_2\text{-}CH{=}CHCH_2\bullet + nM \rightarrow HOCH_2CH{=}CHCH_2M_{n+1}\bullet$$

5. Приєднання мономера до радикала з кінцевою третинною гідроксильною групою:

$$HOC(CH_3)_2CH_2CH{=}CHCH_2\bullet + nM \rightarrow HOC(CH_3)_2CH_2CH{=}CHCH_2M_{n+1}\bullet$$

Обрив ланцюга

Шляхом передачі ланцюга на ПВ:

6. Макрорадикалом з первинною гідроксильною групою:

$$HOCH_2CH{=}CHCH_2M_n\bullet + HO\text{-}OH \rightarrow HOCH_2CH{=}CHCH_2M_nOH + \bullet OH$$

7. Макрорадикалом з третинною гідроксильною групою:

$$HOC(CH_3)_2CH_2CH{=}CHCH_2M_n\bullet + HO\text{-}OH \rightarrow$$

$$\rightarrow HOC(CH_3)_2CH_2CH{=}CHCH_2M_nOH + \bullet OH.$$

Реакції обриву ланцюга (6) і (7) одночасно є реакціями передачі ланцюга макрорадикалом на ініціатор з утворенням кінцевої гідроксильної групи в олігомері.

Передача ланцюга

8. Первинним радикалом на полімер Р:

$$HO\bullet + HOPOH \rightarrow HO\overset{\bullet}{P}OH + H_2O.$$

Інші реакції включають утворення три- і поліфункціональних молекул олігомера і детально описані в літературі.

Основними відмінностями запропонованої схеми від відомих є такі стадії:

- генерування первинних радикалів при розкладі потрійного комплексу [бутадієн···ПВ···ІПС] з одночасним утворенням продукту приєднання гідроксильного радикала до бутадієну і спиртового гідроксилвмісного радикала
- ініціювання полімеризації первинним спиртовим радикалом ріст ланцюга на обох первинних радикалах
- обрив ланцюга передачею макрорадикалами з кінцевою первинною і третинною гідроксильними групами на ПВ, в результаті чого утворюються олігомери з однаковими або різними кінцевими ланками, які містять гідроксильні групи
- передача ланцюга гідроксильним радикалом на полімер

Запропонована схема пояснює експериментальні факти, отримані в роботі:

- здатність ПВ до генерування первинних радикалів шляхом розкладу потрійного комплексу [бутадієн···ПВ···ІПС]
- наявність гідроксилвмісних спиртових фрагментів у молекулах олігомерів, знайдених при полімеризації ізопрену в мічених спиртах
- знижену функціональність олігомерів (1,5 замість 2) при полімеризації ізопрену у вторинному ІПС, що пояснюється присутністю третинних гідроксильних груп, які не визначаються методом ацетилювання. При полімеризації ізопрену в первинних спиртах функціональність по ацетилюванню дорівнює 2
- вміст спиртових фрагментів у кількості 25 % від усіх кінцевих груп (у біфункціональних молекулах олігомерів) незалежно від обраного спирту і конверсії мономера
- «неідеальні» значення порядків реакції полімеризації ізопрену по мономеру та по ініціатору
- відмінність кінетичних параметрів реакції уретаноутворення в олігомерах, синтезованих у різних спиртах.

ІНТЕНСИФІКАЦІЯ ПРОЦЕСУ ПОЛІМЕРИЗАЦІЇ ІЗОПРЕНУ ПІД ДІЄЮ ПЕРОКСИДУ ВОДНЮ

Керуючись отриманими вище результатами, запропонована низка способів інтенсифікації процесу полімеризації дієнів шляхом:

- вибором розчинника

- використанням сумішей розчинників
- використанням суміші ініціаторів
- добавкою активаторів.

Використання відходів виробництва етилового спирту

Ефіро-альдегідна (головна) фракція (ЕАФ) та сивушне масло, які є відходами виробництва етилового спирту, дозволяють підвищити швидкість полімеризації і підняти вихід олігоізопрену на 47-97 % відносно виходу в ІПС. Синтез олігодієнів з використанням ЕАФ після додаткового вивчення може бути рекомендовано для впровадження в промисловості. Інтенсифікація процесу в ЕАФ пояснюється наявністю у цій фракції альдегідів і кетонів. До складу сивушного масла входять аліфатичні спирти C_4-C_9, які виявляють підвищену ефективність в процесі полімеризації під дією ПВ.

Деякі хлорвмісні спирти, наприклад, пропіленхлоргідрин (3-хлорпропанол-1), також значно підвищують вихід олігомера за рахунок високої електронегативності атома хлору і, як наслідок, активного комплексоутворення в системі по водневому зв'язку гідроксильної групи спирту, що сприяє послабленню пероксидного зв'язку в ПВ.

Знайдено, що в деяких сумішах розчинників має місце синергізм: вихід олігоізопрену зростає у сумішах ІПС і ацетону та ІПС і циклогексанону на 40-80 % відносно адитивного виходу. Зростання виходу можна пояснити утворенням in situ в кетонах пероксидних сполук, які розкладаються легше, ніж ПВ. Фактично систему ПВ – ІПС – ацетон можна розглядати як таку, що використовує суміш ініціаторів.

У суміші ініціаторів процес полімеризації також інтенсифікується за рахунок більш легкого розкладу другого ініціатора, як, наприклад, гідропероксиду кумолу. При цьому функціональність зразків олігомерів за гідроксильними групами знижується, але залишається на рівні 1,5, що робить їх здатними до тверднення.

Запропонована номограма для розрахунку функціональності олігомерів, отриманих при використанні сумішей ініціаторів різної функціональності.

Як активатори полімеризації з використанням ПВ було взято дві речовини: хлораль (альдегід трихлороцтової кислоти), який підвищує вихід олігомера на 76 % при добавці 0,033 моль/моль ПВ, та бензойну кислоту (підвищення виходу 22 %), яка є ефективною вже при добавці $3{,}36 \cdot 10^{-4}$ моль/моль ПВ. Завдяки незначній кількості ці речовини мають перспективу використання їх як активаторів процесу полімеризації дієнів під дією ПВ без зміни технології.

СИНТЕЗ ОЛІГОДІЄНІВ З РІЗНИМИ ФУНКЦІОНАЛЬНИМИ ГРУПАМИ. ПРАКТИЧНЕ ВИКОРИСТАННЯ ФУНКЦІОНАЛІЗОВАНИХ ОЛІГОДІЄНІВ

Роботи по синтезу олігодієнів проводилися в декількох напрямах:

- синтез олігомерів з іншими функціональними групами (карбоксильними, епоксидними, третинними амінними, кінцевими четвертинними солями) полімер аналогічними перетвореннями, виходячи з олігодієнів з кінцевими гідроксильними групами
- кополімеризація ізопрену з мономерами, які містять функціональні групи (акрилонітрилом, аліловим спиртом, монометкриловим естером етиленгліколю, гліцидилметакрилатом тощо)

- введення нових функціональних груп через макродіізоціанат (N,N-диметилаіноетанол, четвертинні амонієві солі)
- пошук можливостей отримання в Україні реакційноздатних рідких каучуків (введення функціональних груп в нефункціональні рідкі каучуки; полімеризація фракції C_4 продуктів піролізу нафти)
- використання як наповнювачів природних органо-неорганічних матеріалів; утилізація в поліуретанових композиціях відходів (вторинний поліетилен, відпрацьоване машинне масло, біогліцерин).

В композиціях для практичного використання були задіяні як самі олігодієни, так і продукти їх перетворень.

Олігобутадієн ОРД був використаний як компонент абразивної пасти для доведення і притирання металевих поверхонь. Він легко і швидко розчиняється у мінеральному маслі, яке становить разом з абразивним порошком основу абразивної пасти. Паста із вмістом 3-6 мас. % олігобутадієну ОРД підвищувала продуктивність процесу обробки металевої поверхні (швидкість зйому металу сталі марки 2Х13) на 42-46% порівняно з прототипом без цієї добавки і покращувала технологічні властивості пасти, а саме тривалість зберігання без зміни консистенції. Додавання до складу абразивної пасти гідроксилвмісного каучуку СКДП-Н (2-5 мас. %) підвищило зйом металу і зменшило шорсткість поверхні. Винахід захищено авторським свідоцтвом СРСР і впроваджено у промисловість.

Олігодієни з кінцевими гідроксильними групами є базовими для отримання олігодієнів з іншими кінцевими функціональними групами через полімераналогічні перетворення за участі гідроксильних груп або подвійних зв’язків в ланцюгу.

Таким шляхом синтезовано олігоізопрен з кінцевими карбоксильними групами. Реакція гідроксильних груп з ангідридною групою ізо-метилтетрагідрофталевого ангідриду з розрахунку 1 моль ангідриду на 1 гідроксильну групу олігомера приводить до утворення на обох кінцях олігомера естерів і вільних карбоксильних груп. Цей ангідрид є рідиною при кімнатній температурі. Реакція відбувається в м’яких умовах при перемішуванні в роторному випарювачі (90 °С, 8 год.) без виділення інших продуктів. Олігодієни з кінцевими карбоксильними групами можуть реагувати з епоксидами, амінами, спиртами тощо, що сприяє значному розширенню застосувань цього олігомера.

Практичний інтерес викликає отримання епоксидних смол з високою ударною в’язкістю. Як модифікатор епоксидної смоли використано продукт реакції карбоксилвмісного олігоізопрену з дигліцидиловим етером дифенилолпропану (2 молекули на 1 молекулу двохосновної олігомерної кислот). Етерифікація проводилася при 160 °С протягом двох годин при постійному перемішування. Модифікована клейова композиція мала міцність з’єднання «латунь-латунь» в 1,4 рази вищу за прототип, а ударна в’язкість клею зросла в 2,6 рази.

Карбоксилвмісний олігобутадієн отримували також етерифікацією рідких каучуків ОРД (мономер бутадієн) і СКДП-Н (кополімер бутадієну і піперилену фталевим ангідридом при 130 °С на Дослідному виробництві ІХВС НАН України. Ацилювання проводили в масі олігомерів нагріванням протягом 3-4 год. до однорідності суміші і досягнення розрахованого вмісту карбоксильних груп. Синтезований олігомер був використаний як тимчасовий пластифікатор при

пресуванні порошків твердих сплавів. З метою підвищення ефекту використання рідких каучуків на основі олігодієнів при виробництві твердих сплавів були отримані карбоксилвмісні рідкі каучуки за реакцією кінцевих гідроксильних груп олігомера СКДП-Н з фталевим ангідридом. Розроблені технічні умови на карбоксилвмісний олігомер ТУ 193.030-88 «Олигодиен карбоксилсодержащий СКДП-К», Тимчасова технологічна карта № 145-01-85 та Лабораторний технологічний регламент отримання карбоксилвмісного олігобутадієну. Продукт випущений на Дослідному виробництві ІХВС України у кількості 300 кг і використаний як пластифікатор для отримання виробів з твердих сплавів на Дослідному заводі Інституту надтвердих матеріалів АН УРСР. Гідроксилвмісний олігомер ОРД також виявився ефективним пластифікатором. Заміна гідросильних груп на карбоксильні привела до додаткового підвищення міцності зразків на вигин на 7-12 % для сплаву ВК-6, 7-11% для сплаву ВК-15, 5-10% для сплаву ВК-20 і 9-16,5% для сплаву Т5К10. У висновку Дослідного заводу ІСМ АН УРСР відзначено: «Робота має важливе народногосподарське значення. Пластифікатори СКДП-К можуть бути рекомендовані для впровадження на підприємствах галузі при пресуванні виробів простих форм».

Продукти з функціональними групами отримують при епоксидування олігодієнів по подвійному зв’язку в ланцюзі. Використання реакції Прилежаєва, коли надкислота утворюється в розчині каучуку in situ з ПВ і кислоти (мурашина, оцтова), дозволило ввести в безфунціональні бутадієнові олігомери ПБН і СКДН-Н епоксидні групи. Якщо реакція проводиться в присутності нітрильних груп у розчиннику або у складі кополімеру дієну з акрилонітрилом, до складу олігомеру входять не тільки епоксидні, а й амідні групи, які мають високу енергію когезії.

Суттєвою позитивною якістю олігодієнів з кінцевими гідроксильними групами є можливість вводити в олігомери інші фукнціоанльні групи через синтез макродіізоціанату (МДІ) – олігодієну з кінцевими ізоціанатними групами – за рахунок приєднання двох молекул діізоціанату до кінцевих гідроксильних груп і утворення уретанових груп. Ізоціанатні групи легко реагують з багатьма групами, що дає можливість легко вводити потрібні функціональні групи в олігомери. Через МДІ були синтезовані олігодієни з кінцевими епоксидними групами (гліцидол) та третинними аміногрупами (N,N-диметиламіноетанол). Перші використовуються в реакціях з карбоксильними олігомерами, другі – як модифікатор гумопластів. Кватернізацією третинних аміногруп хлористим бензилом одержані телехелатні олігодієни з четвертинними амонієвими солями (біс-четвертинні солі). Ці сполуки виявилися ефективними модифікаторами гумової крихти, яка додавалася до каучуку СКМС-30 АРКМ-15. При додаванні немодифікованої крихти до високомолекулярного каучуку його властивості істотно погіршуються вже при 10 мас. % крихти. При додаванні 20 мас. % крихти властивості далі погіршуються, і каучук вже не може використовуватися для виробництва гумових виробів. Проте модифікована гумова крихта дозволяє використовувати каучук навіть при добавці 70 мас. % крихти, а добавка 20 мас. % ще дозволяє отримувати якісні гуми для технічних потреб.

Інші практичні використання гідроксилвмісних олігодієнів полягали у створенні поліуретанових композицій, з різними наповнювачами. Перспективні

природні органо-неорганічні мінерали – шунгіт, кареліт, таурит – виявилися ефективними для покращення властивостей композитів. Суттєве зростання мало місце при наповненні 20 мас. ч. шунгіта: розривна міцність дорівнює 168 %, відносне подовження – 147 % проти контрольного зразка. А таурит ефективний вже при добавці в композицію 0,2 мас. ч.

Поліуретанова композиція з використанням промислових відходів: вторинного поліетилену, відпрацьованого машинного масла, біогліцерину дозволили запропонувати практично працездатний склад, який отверджувався з утворенням еластичного матеріалу з непоганими властивостями: в деяких складах розривна міцність досягала 3 МПа, відносне подовження 400 %. Складено технологічний регламент. Композити рекомендовані як матеріал для покрівель будівель і споруд.

Відсутність в Україні дієнових мономерів спонукала на пошук іншої сировини. Такою сировиною є фракції продуктів піролізу нафти C_4 і C_5, які містять до 50 % дієнових мономерів. У фракції C_4 водний розчин ПВ виявився неефективним ініціатором через погану сумісність з вуглеводневою фракцією. Добавки в систему полярних речовин, особливо спиртів, дозволили підняти вихід олігобутадієну до прийнятних величин. Проте продукт мав низьку молекулярну масу (до 1000). Більш перспективний підхід – полімеризація фракції C_4 з ініціатором гідропероксидом кумолу, коли вихід олігомера досягав 73 % від суми дієнових мономерів у фракції. Полімеризація фракції C_5 приводила до утворення твердих продуктів, так званих нафтополімерних смол, що також має певний промисловий інтерес.

Інший спосіб отримання реакційноздатних олігомерів – функціоналізація нефункціональних каучуків. Використання ПВ як джерела вільних гідроксильних радикалів, що утворюються в присутності іонів закисного феруму (або інших перехідних металів) виявилося корисним для введення гідроксильних груп в нефункціональні олігомери. При проведенні реакції в емульсії (толуольний розчин олігомера) в присутності ПВ і спиртів, наприклад, ізобутанолу, в олігомери входять гідроксильні групи, які знаходяться в фрагментах спиртів після відриву гідрогену із зниженою енергією зв’язку при третинному карбоні. У випадку ізобутанолу вони первинні. Таким способом можна ввести в молекулу олігомера до 4 гідроксильних груп.

Проводилися роботи по створенню в Україні виробництва рідких каучуків з використанням ПВ в розчині ШПС. Перевірялися режими синтезу, деякі технологічні деталі процесу, аналітичні методи контролю, питання техніки безпеки. На основі запропонованої в роботі нової схеми полімеризації дієнів створено лабораторний регламент синтезу олігобутадієну з кінцевими гідроксильними групами. На замовлення ТзОВ НІК «ЕЛКО» його використано для розробки технології виробництва олігобутадієну з кінцевими гідроксильними групами як компонента зв’язуючого для виробництва високоенергетичних полімерних композицій. Створена технологічна схема цеху виробництва потужністю 160 тонн на рік.

ВИСНОВКИ

Встановлено закономірності реакцій ініціювання та обриву ланцюга при полімеризації дієнів під дією пероксиду водню в органічних розчинниках основних класів (спирти, кетони, етери, естери, вуглеводні аліфатичні, ароматичні і хлоровані). Це дало змогу пояснити особливості кінетики полімеризації та експериментальні дані щодо функціональності олігодієнів. Отримані закономірності дозволяють направлено регулювати процес синтезу олігодієнів та їхні важливі властивості.

1. Систематичне дослідження впливу розчинників різних класів на початкову швидкість і конверсію олігомерів при полімеризації дієнів під дією пероксиду водню виявило залежність початкової швидкості полімеризації від параметрів розчинників. Використання багатопараметрового кореляційного аналізу показало, що ця залежність описується чотирьохпараметровим рівнянням. Найважливішим параметром виявилася електрофільність за Райхардтом, яка характеризує здатність молекули розчинника до електрофільної сольватації молекули пероксиду водню, в якій донором електронів виступає атом оксигену пероксидної групи. Спирти як розчинники з огляду на їхню високу ефективність у процесі конверсії мономера в олігомер та технологічні переваги (сумісність з компонентами полімеризаційної системи, низька температура кипіння, доступність і незначна екологічна небезпека) вибрані як найбільш придатні для практичних цілей.

2. При використанні мічених ^{14}C спиртів як розчинників встановлено, що вони є компонентами ініціювальної системи і входять до складу олігомерів. Функціональність по мітці дорівнює 0,5 і не залежить від обраного спирту, конверсії мономера і молекулярної маси олігомера. Отримані дані вказують на те, що мічені фрагменти спиртів входять в кожну другу молекулу олігомера на стадії ініціювання. Цей факт підтверджено результатами визначення розподілу олігомерів за типами функціональності.

3. Порядки реакції полімеризації по мономеру та по ініціатору перевищують величини для ідеальної полімеризації 1,0 по мономеру і 0,5 по ініціатору, що вказує на комплексоутворення в системі між мономером та ініціатором, а також на передачу ланцюга на ініціатор.

4. Термохімічний аналіз ймовірних реакцій ізопропілового спирту (ІПС) з ПВ показав, що запропоновані раніше шляхи генерування первинних радикалів мають позитивну ентальпію, тобто ентальпійно невигідні. Пряма реакція ПВ з мономером також невигідна. Єдиною реакцією з негативною ентальпією є узгоджений розпад потрійного комплексу [бутадієн···ініціатор···ІПС] по двох зв’язках з утворенням двох гідроксилвмісних радикалів і молекули води.

5. Квантово-хімічний розрахунок розпаду комплексів [бутадієн···ПВ···ІПС] і [ізопрен···ПВ···ІПС] підтвердив запропоновану нову схему радикальної полімеризації дієнів. Прте атом гідрогену, який утворює водневий зв'язок з оксигеном ПВ, знаходиться в гідроксильній групі спирту. Після розпаду комплексу (або в процесі його розпаду) алкоксильний радикал спирту перегруповується в оксиалкільний, який ініціює полімеризацію. Це приводить при використанні ІПС як розчинника до наявності в олігомері третинної гідроксильної групи. Експериментальні дані показали, що цей механізм справедливий і для інших досліджених первинних спиртів.

6. Шляхом аналізу функціональності за гідроксильними групами і модельними розрахунками реакцій макрорадикалів (росту, обриву і передачі ланцюга) зроблено висновок, що обрив макрорадикалів відбувається передачею на молекулу ПВ з утворенням кінцевої гідроксильної групи в олігомері та гідроксильного радикала. Останній витрачається в основному на передачу ланцюга на полімер, що приводить до утворення три- і поліфункціональних молекул.

7. На основі отриманих результатів запропоновано механізм радикальної полімеризації дієнів у розчині ізопропілового спирту під дією ПВ. Визначальною особливістю цього механізму є стадія генерування первинних радикалів з утворенням двох різних гідроксилвмісних радикалів і стадія обриву ланцюга, яка здійснюється шляхом передачі його на молекулу ПВ.

8. Зважаючи на отримані результати запропоновані нові способи інтенсифікації процесу полімеризації дієнів під дією ПВ: використання ефективних розчинників, сумішей розчинників і суміші ініціаторів, добавок альдегідів і кислот.

9. Кополімеризацією та полімераналогічними перетвореннями синтезовані олігодієни з різними функціональними групами. Гідроксилвмісні олігодієни застосовані в промислових процесах як в'яжуче при отриманні надтвердих матеріалів і як компонент абразивної пасти при обробці металічних поверхонь. Розроблено лабораторні регламенти синтезу гідроксил- та карбоксилвмісних олігомерів.

10. На основі запропонованого в роботі механізму полімеризації дієнів створено лабораторний регламент синтезу олігобутадієну з кінцевими гідроксильними групами в розчині ізопропілового спирту. На базі цього регламенту ООО НІК «ЕЛКО» розроблена технологія виробництва олігобутадієну з кінцевими функціональними групами як компонента зв'язуючого високоенергетичних полімерних композицій ракетного палива. Потужність виробництва 160 тонн на рік.

Список публікацій, в яких опубліковані основні наукові матеріали дисертації

1. *Grishchenko V., Barantsova A., Boiko V., Busko N.* Advances in progressive thermoplastic and thermosetting polymers, perspectives and applications. Chapter 4. Polymeric Materials on the Base of Oligomers with Terminal Functional Groups: 143-188. Ed. Ye. Mamunya, M. Iurzhenko. Iasi, Tehnopress, 2012: 424.

2. *Бойко В.П., Грищенко В.К., Яцимирская Т.С.* Реакционная способность гидроксильных групп в олигобутадиене, полученном в растворах спиртов под действием пероксида водорода. Укр. хим. ж. 1982. **48**, № 4: 415-419.

3. *Бойко В.П., Грищенко В.К., Яцимирская Т.С.* Функциональные группы в олигобутадиене, полученном радикальной полимеризацией, инициированной пероксидом водорода. Укр. хим. ж. 1982. **48**, № 5: 532-534.

4. *Валуев В.А., Дмитриева Т.С., Шляхтер Р.А., Яцимирская Т.С., Бойко В.П., Грищенко В.К.* Изучение полимеризации изопрена при инициировании пероксидом водорода. Высокомол. соедин. Сер. А. 1982. **24**, № 6: 1168-1173.

5. *Бойко В.П., Грищенко В.К.* Определение констант передачи цепи первичными радикалами инициатора. Укр. хим. ж. 1982. **48**, № 10: 1085-1087.

6. *Бойко В.П., Грищенко В.К.* К определению параметров инициирования в радикальной полимеризации. Высокомол. соедин. Сер. А. 1983. **25**, № 9: 2006-2008. (***Scopus***)

7. *Грищенко В.К., Бойко В.П., Валуев В.И., Дмитриева Т.С.* Роль спирта в радикальной полимеризации изопрена при инициировании пероксидом водорода. Доповіді АН УРСР. 1984. № 10: 32-34.

8. *Boiko V.P., Grishchenko V.K.* Determination of hydroxyl groups in polymers. Acta Polymerica. 1985. **36**, № 9: 459-472.

9. *Грищенко В.К., Пакирбаева Л.В., Ткач В.П., Бойко В.П., Свистова Е.И., Лаевская Л.И.* Полимеризация изопрена, инициированная пероксидом водорода. Укр. хим. ж. 1987. **53**, № 7: 768-772.

10. *Свистова Е.И., Храмова Т.С., Бойко В.П., Грищенко В.К.* Реакционная способность гидроксильных групп в олигоизопрене, полученном в присутствии пероксида водорода. Укр. хим. ж. 1987. **53**, № 11: 1213-1216.

11. *Свистова Е.И., Дмитриева Т.С., Бойко В.П., Грищенко В.К., Валуев В.И.* Полимеризация изопрена, под действием пероксида водорода в меченых растворителях. Укр. хим. ж. 1989. **55**, № 7: 763-767.

12. *Grishchenko V. K., Boiko V.P., Svistova E.I., Yatsimirskaya T.S., Valuev V.I., Dmitrieva T.S.* Hydrogen-Peroxide-Initiated Polymerization of Isoprene in Alcohol Solutions. J. Appl. Polym. Sci. 1992. **46**, № 12: 2081-2087. **(Scopus)**

13. *Грищенко В.К., Бойко В.П., Кондратюк А.З., Дишлова Т.И.* Синтез низькомолекулярних рідких каучуків радикальною полімеризацією продуктів піролізу нафти. Доповіді НАН України. 1996. № 10: 123-126.

14. *Бойко В.П.* Активация пероксида водорода как инициатора радикальной полимеризации. Композ. полім. матер. 2002. **24**, № 2: 67-77.

15. *Грищенко В.К., Бойко В.П.* Жидкие каучуки – актуальность, перспективы производства. Хім. пром. України. 2004. № 4: 11-16.

16. *Бойко В.П., Дьякова А.Н.* Функциональные группы в олигодиенах, полученных радикальной полимеризации диенов в присутствии пероксида водорода. Полімер. журн. 2004. **26**, №4: 260-266.

17. *Бойко В.П., Дьякова А.Н.* Пути введения гидроксильных и других кислородсодержащих групп при радикальной полимеризации диенов с пероксидом водорода. Полімер. журн. 2005. **27**, № 4: 220-225.

18. *Бойко В.П.* Термохимический анализ реакций передачи цепи при олигомеризации диенов в присутствии пероксида водорода. Высокомол. соедин. Сер. А. 2005. **47**, № 12: 2081-2087. **(Scopus)**

19. *Бойко В.П., Грищенко В.К., Полищук Т.А., Ермольчук Л.В., Дышлова Т.И.* Интенсификация процесса полимеризации изопрена под действием пероксида водорода. Использование хлорсодержащих соединений. Полімер. журн. 2006. **28**, № 4: 292-295.

20. *Бойко В.П., Грищенко В.К., Полищук Т.И., Дьякова А.Н., Ермольчук Л.В.* Интенсификация процесса олигомеризации изопрена под действием пероксида водорода Использование смеси инициаторов. Полімер. журн. 2007. **29**, № 1: 37-41.

21. *Бойко В.П., Остапюк С.М., Грищенко В.К.* Исследование реакционной способности гидроксильных групп в олигодиенах, полученных радикальной

полимеризацией с пероксидом водорода, методом Фурье ИК-спектроскопии. Полімер. журн. 2008. **30**, № 1: 71-75.

22. *Бойко В.П.* Определение порядков реакции полимеризации изопрена, инициированной пероксидом водорода, в растворе изопропилового спирта. Доп. НАН України. 2008. № 2:140-144.

23. *Boiko V.P., Grishchenko V.K.* The Influence of Solvent on the Isoprene Polymerization Initiated with Hydrogen Peroxide. Kautsch. Gummi Kunstst. 2009. **62**, № 9: 646-649. **(Scopus)**

24. *Бойко В.П., Дьякова А.Н.* Термохимия инициирования полимеризации диенов под действием пероксида водорода. Вопросы хим. хим. технол. 2010. № 1: 39-46.

25. *Бойко В.П., Дьякова А.Н.* Термохимия полимеризации диенов под действием пероксида водорода. Реакции роста и обрыва цепи. Вопросы хим. хим. технол. 2010. № 2: 42-48.

26. *Бойко В.П.* Межмолекулярные взаимодействия в системе мономер – пероксид водорода – спирт и их влияние на инициирование полимеризации. Полімер. журн. 2010. **32**, № 1: 3-10.

27. *Бойко В.П., Грищенко В.К., Грузевич А.Б., Козлова Г.А.* Кинетическое ацетилирование гидроксилсодержащих олигодиенов. Полімер. журн. 2010. **32**, № 2: 171-177.

28. *Бойко В.П., Грищенко В.К.* Определение порядков реакции по мономеру и инициатору при радикальной полимеризации, инициированной пероксидом водорода. Полімер. журн. 2011. **33**, № 2: 149-158.

29. *Boiko V.P., Grishchenko V.K., Fedoseev M.S.* Synthesis and characterization of oligoisoprene obtained in allyl alcohol solution in the presence of hydrogen peroxide. Chem. and Chem. Technol. 2011. **5**, № 2: 173-179.

30. *Бойко В.П., Грищенко В.К.* Пероксид водорода в химии каучука. Хім. пром. України. 2011. № 3: 65-79.

31. *Соловьев М.Е., Любимов Д.В., Бойко В.П., Грищенко В.К.* Компьютерное моделирование радикальной полимеризации в системе бутадиен - пероксид водорода - изопропиловый спирт. Теор. экспер. химия. 2011. **47**, № 3: 152-155. **(Scopus)**

32. *Бойко В.П., Грищенко В.К.* Расчет функциональности олигомеров при использовании смесей инициаторов. Пласт. массы. 2012. № 3: 26-28. **(Scopus)**

33. *Shumsky V.P., Boiko V.P., Getmanchuk I.P., Grishchenko V.K., Nistratov A.V., Novakov I.A.* Viscosity of Oligoisoprenes Obtained by Radical Polymerization. Kautsch. Gummi Kunstst. 2012. **65**, № 11-12: 47-50. **(Scopus)**

34. *Бойко В.П., Грищенко В.К., Макитра Р.Г., Мидяна Г.Г., Пальчикова Е.Я.* Корреляционная зависимость начальной скорости полимеризации изопрена, инициированной пероксидом водорода, от типа растворителя. Полімер. журн. 2013. **35**, № 1: 83-87.

35. *Бойко В.П., Грищенко В.К., Грузевич А.Б., Козлова Г.А.* Реакционная способность гидроксильных групп в олигоизопренах, полученных радикальной полимеризацией в растворах спиртов C_1-C_3, инициированной пероксидом водорода. Полімер. журн. 2013. **35**, № 2: 144-150.

36. *Бойко В.П., Грищенко В.К., Грузевич А.Б., Козлова Г.А., Грузевич А.Б.* Исследование кинетики реакции уретанообразования олигоизопренов радикальной полимеризации, инициированной пероксидом водорода в растворах бутиловых спиртов. Полімер. журн. 2013. **35**, № 3: 272-277.

37. *Бойко В.П., Грищенко В.К., Остапюк С.Н., Козлова Г.А., Грузевич А.Б.* Гидроксильные группы в олигоизопрене, полученном радикальной полимеризацией в спиртах под действием пероксида водорода. Полімер. журн. 2013. **35**, № 4: 400-407.

38 *Дмитриева Т.В., Бортницкий В.И., Бойко В.П., Грищенко В.К.* Пиролитическая масс-спектрометрия некоторых жидких каучуков, полученных радикальной полимеризацией. Полімер. журн. 2014. **36**, № 3: 276-281.

39. *Бойко В.П., Грищенко В.К., Грузевич А.Б., Козлова Г.А., Остапюк С.М.* Исследование кинетики реакции уретанообразования некоторых промышленных олигодиенов с концевыми гидроксильными группами. Полімер. журн. 2015. **37**, № 1: 85-92.

40. *Бойко В.П.* Кинетические особенности реакции уретанообразования гидроксилсодержащих олигодиенов. Полімер. журн. 2015. **37**, № 2: 115-130.

41. *Бойко В.П., Грищенко В.К., Валовий В.П.* Інтенсифікація процесу олігомеризації ізопрену під дією пероксиду водню. Використання сумішей розчинників і заміна спиртів як розчинників. Полімер. журн. 2017. **39**, № 1: 42-46.

42. *Boiko V.P., Grishchenko V.K.* Hydrogen peroxide as a chain transfer agent in the radical diene polymerization. Полімер. журн. 2018. **40**, № 1: 46-50.

43. *Соловьев М.Е., Бойко В.П., Грищенко В.К., Плисс Е.М.* Компьютерное моделирование распада пероксида водорода в комплексе с диенами и изопропиловым спиртом. *Нефтехимия.* 2019. **59**, № 7: 806-814. **(Scopus)**

44. *Boiko V.P., Grishchenko V.K.* Urethane Formation Reaction in Oligodienes Obtained in Solution of Alcohols under the Action of Hydrogen Peroxide. Kautsch. Gummi Kunstst. 2019. **72**, № 9:43-47. **(Scopus)**

Наукові праці, що засвідчують апробацію матеріалів дисертації та додатково відображають отримані наукові результати:

45. *Grishchenko V., Boyko V., Barantsova A., Bus'ko N.* Liquid rubbers in development of composite polymeric materials. Международная конференция «Передовые космические технологии на благо человечества» (Дніпропетровськ, 18-20 апреля 2007): 104.

46. *Ермольчук Л.В., Бойко В.П., Грищенко В.К., Лебедев Е.В.* Функціоналізація нефункціональних рідких каучуків. V Науково-технічна конференція «Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості» (Львів, 9-12 червня 2009): 85-86.

47. *Бойко В.П.* Исследование гидроксильных групп в олигодиенах, полученных в присутствии пероксида водорода. X Международная конференция по химии и физико-химии олигомеров «ОЛИГОМЕРЫ-2009» (Волгоград, 7-11 сентября 2009): 50.

48. *Бойко В.П., Грищенко В.К.* Пероксид водорода в химии каучука. 8-а Українська з міжнародною участю науково-технічна конференція гумовиків

«Эластомеры: материалы, технология, оборудование, изделия». (Дніпропетровськ, 27 вересня – 1 жовтня 2010): 17-20.

49. Бойко В.П., *Грищенко В.К.* Интенсификация процесса полимеризации и регулирование функциональности олигодиенов с концевыми функциональными группами смесями растворителей и инициаторов. XII Українська конференція з високомолекулярних сполук (Київ, 18-21 жовтня 2010): 22.

50. Бойко В., *Грищенко В., Агеєва В., Грузевич Г., Козлова Г.* Функціональні олігомери в полімерних композитах. VI науково-технічна конференція «Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості» (Львів, 25-28 квітня 2012): 207.

51. Бойко В.П., *Грищенко В.К., Козлова Г.А., Грузевич А.Б.* Реакция уретанообразования в олигодиенах, полученных радикальной полимеризацией в растворах спиртов. XI Международная конференция по химии и физико-химии олигомеров «ОЛИГОМЕРЫ-2013» (Ярославль, 9-14 сентября 2013). **2**: 95.

52. Бойко В.П., *Грищенко В.К., Лебедев Е.В., Дзюра Е.А., Грузевич А.Б., Козлова Г.А., Центило Ю.Л., Жалнина Г.Г.* Использование шунгита в композициях жидких каучуков. XI Международная конференция по химии и физико-химии олигомеров «ОЛИГОМЕРЫ-2013» (Ярославль, 9-14 сентября 2013). **2**: 162.

53. Бойко В.П., *Грищенко В.К., Лобок С.И., Козлова Г.А, Грузевич А.Б.* Физические свойства олигоизопрена ОРД. XIII Українська конференція з високомолекулярних сполук (Київ, 7-10 жовтня 2013): 376-378.

54. Бойко В.П., *Грищенко В.К., Агеева В.В., Грузевич А.Б., Козлова Г.А.* Кинетика реакции уретанообразования между олигодиенами радикальной полимеризации и фенилизоцианатом. V Международная конференция-школа по химии и физико-химии олигомеров (Москва – Черноголовка – Волгоград, 1-6 июня 2015): 75.

55. Boiko V.P., Grishchenko V.K. Hydrogen Peroxide as an initiator of the diene radical polymerization. The 3rd CEE Workshop on Polymer Science (Iasi, Romania September 23-26, 2015).

56. Бойко В.П., *Грищенко В.К.* Пероксид водорода как инициатор радикальной полимеризации диенов. XII Международная конференция по химии и физикохимии олигомеров (Черноголовка, 16-21 октября 2017):1.7.

57. Бойко В., *Грищенко В.* Пероксид водню як агент передачі ланцюга при радикальній полімеризації дієнів. IX Міжнародна науково-технічна конференція «Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості» (Львів, 14-18 травня 2018): 398-401.

58. Бойко В.П., *Грищенко В.К., Мідяна Г.Г.* Розчинник в радикальній полімеризації. XIV Українська конференція з високомолекулярних сполук «ВМС-2018» (Київ, 15-18 жовтня 2018): 37-39.

59. *Дзюра Е.А., Гусева И.И., Грищенко В.К.,* Бойко В.П., *Лось С.И., Орехов К.Н.* Проблемы технологии получения олигобутадиенов с концевыми функциональными группами. 7-я Международная конференция «Космические технологии: настоящее и будущее» (Дніпро, 21-24 мая 2019).

60. *Соловьев М.Е.,* Бойко В.П., *Грищенко В.К., Плисс Е.М.* Моделирование молекулярных комплексов пероксида водорода с диенами и изопропиловым

спиртом. Международная конференция по химии и физикохимии олигомеров (Москва –Нижний Новгород – Черноголовка, 16 – 21 сентября 2019). **2**: 31.

61. *Бойко В.П., Грищенко В. К.* Пероксид водню як «зелений» ініціатор синтезу олігомерів з кінцевими гідроксильними групами. X Науково-технічна конференція «Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості», APGIP-10 (Львів, 19-21 травня 2020): 326-329.

62. А. с. № 712431, СССР, C08J 3/00, G01N 27/00. Абразивная паста. *Гороховський Г.А., Мовчан В.О., Дудник М.И., Грищенко В.К., Бойко В.П., Ангелова А.В.* Опубл. 30.01.1980, бюл. № 4. Внедрено 02.02.81 на Сызранском ПО "Пластик" Куйбышевской обл. Внедренные изобретения, 1982, № 4, 131.

63. А. с. № 1295603 СССР, 4B22F, 1/00. Способ подготовки порошков твердых сплавов к прессованию. *Грищенко В.К., Бойко В.П., Мовчан В.О., Мельник В.И., Калия М.А., Данилец Ю.В., Белов И.Б., Фрайштадт В.Ю., Баранцевич Е.Н., Виденина Н.Г.* Опубл. 08.11.86.

64. А. с. № 1362738 СССР. C09G, 1/02. Абразивная паста / *Брюзгина Н.Д., Дмитриева Т.В., Рачков В.И., Трифонов Н.Д., Грищенко В.К., Бойко В.П., Рубин Ю.М., Романов О.В., Андрачник М.Е.* Опубл. 30.12.87, бюл. № 48.

65. А. с. № 1547947 СССР. B22F, 1/00. Способ подготовки порошковой шихты твердых сплавов к прессованию. Грищенко В.К., *Бойко В.П., Калия М.А., Данилец Ю.В., Мельник В.И., Свистова Е.И., Виденина Н.Г.,Позднякова Л.П.* Опубл. 07.03.90, бюл. № 9.

66. А. с. 1565847 СССР. 5C08F, 136/04. Способ получения олигодиена с гидроксильными группами. *Грищенко В.К, Бойко В.П., Свистова Е.И., Яцимирская Т.С., Фрайштадт В.Я.* Опубл. 23.05.90, бюл. № 19.

67. Патент на корисну модель № 26416 (UA) Україна, C08F 136/06. Спосіб одержання реакційноздатних рідких каучуків. *Грищенко В.К., Бойко В.П., Кондратюк А.З., Кочетов Д.П., Дишлова Т.І.* Опубл. 30.08.1999, бюл. № 5.

68. Патент на корисну модель № 68758 (UA) Україна, C08J 163/02. Клейова композиція. *Філіпович А.Ю., Грищенко В.К., Єрмольчук Л.В., Бойко В.П., Грузевич Г.Б.* Опубл. 10.04.2012, бюл. № 7.

69 Патент на корисну модель № 85332 (UA) Україна, C08K 3/00. Полімерна композиція. *Бойко В.П., Грищенко В.К., Лебедєв Є.В., Дзюра Є.А., Грузевич Г.Б., Козлова Г.А.* Опубл. 11.11.2013, бюл. № 21.

70. Патент на корисну модель № 91315 (UA) Україна, C08K 5/04. Полімеризаційна система для олігодієнів з кінцевими гідроксильними группами. *Бойко В.П., Грищенко В.К., Лебедєв Є.В.* Опубл. 25.06.2014, бюл. № 12.

71. Патент на корисну модель № 103294 (UA) Україна, C08K 5/04. Полімеризаційна система для олігомерів з кінцевими гідроксильними групами / *Бойко В.П., Грищенко В.К., Лебедєв Є.В.* Опубл. 10.12.2015, бюл. № 23.

72. Патент на корисну модель № 113304 (UA) Україна, C08K 5/05. Полімеризаційна система для олігомерів з кінцевими гідроксильними групами *В.П. Бойко, В.К. Грищенко, Є.В. Лебедєв.* Опубл. 25.01.2017, бюл. № 2.

АНОТАЦІЯ

Бойко В.П. Роль розчинника в ініціюванні радикальної полімеризації дієнів під дією пероксиду водню. – Рукопис.

Дисертація на здобуття вченого ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.06 – хімія високомолекулярних сполук. – ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет» Міністерства освіти і науки України, Дніпро, 2021.

Дисертація присвячена дослідженню ролі розчинника в радикальній полімеризації дієнів під дією пероксиду водню. Проведено широкі дослідження кінетики полімеризації в різних типах розчинників і визначення порядків реакції полімеризації по мономеру та ініціатору. Використання методу множинної кореляції до експериментальних результатів щодо кінетики полімеризації дало можливість знайти рівняння багатопараметрової кореляції, яке встановило кількісну залежність параметрів полімеризації від властивостей розчинників. Використання мічених ^{14}C спиртів показало, що розчинники є компонентами ініціювальної системи і входять до складу олігомера. Проаналізовано літературні дані по реакції ініціювання в системі, що вивчається, які привели до висновку про неадекватність існуючих поглядів на цей процес. Методами визначення розподілу за типами функціональності та хімічного аналізу гідроксильних груп в олігомерах із залученням термохімічних та квантово-хімічних розрахунків встановлено, що первинні радикали утворюються при узгодженому розпаді двох зв’язків в потрійному комплексі [мономер···ініціатор (ПВ)···розчинник (ІПС)], а не через розпад молекули пероксиду водню або її комплексу з розчинником. Дані кінетичного ацетилювання гідроксильних груп та реакції уретаноутворення показали, що гідроксильні групи в олігомерах нееквівалентні. Олігодієни, отримані в різних спиртах, показують різну реакційну здатність в реакціях ацетилювання та в реакції уретаноутворення через наявність фрагментів спиртів, в яких гідроксильні групи показують різну схильність до комплексоутворення по водневих зв’язках. Шляхом аналізу літературних та власних даних із залученням модельних розрахунків зроблено висновок, що обрив макрорадикалів відбувається не їх рекомбінацією, а шляхом передачі ланцюга на ініціатор пероксид водню з утворенням кінцевої гідроксильної групи. Запропонована нова схема радикальної полімеризації дієнів в розчинах спиртів під дією пероксиду водню, яка враховує вказані механізми ініціювання та обриву ланцюга.

Ключові слова: дієни, пероксид водню, розчинники, радикальна полімеризація, гідроксилвмісні олігодієни, комплексоутворення, нова схема полімеризації дієнів.

АННОТАЦИЯ

Бойко В.П. Роль растворителя в инициировании радикальной полимеризации диенов под действием пероксида водорода. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.06 – химия высокомолекулярных соединений. – ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет» Министерства образования и науки Украины, Днепр, 2021.

Диссертация посвящена исследованию роли растворителя в радикальной полимеризации диенов под действием пероксида водорода. Проведены широкие исследования кинетики полимеризации в различных типах растворителей и определения порядков реакции полимеризации по мономеру и инициатору. Применение метода множественной корреляции к экспериментальным результатам по кинетике полимеризации позволило найти уравнение многопараметровой корреляции, которое установило количественную зависимость параметров полимеризации от свойств растворителей. Использование меченых ^{14}C спиртов показало, что растворители являются компонентами инициирующей системы и входят в состав олигомера. Проанализированы литературные данные по реакции инициирования в изучаемой системе, которые привели к выводу о неадекватности существующих взглядов на этот процесс. Методами определения распределения по типам функциональности и химического анализа гидроксильных групп в олигомерах с привлечением термохимических и квантово-химических расчетов установлено, что первичные радикалы образуются при согласованном распаде двух связей в тройном комплексе [мономер···инициатор (ПВ)···растворитель (ИПС)], а не из-за распада молекулы пероксида водорода или ее комплекса с растворителем. Данные кинетического ацетилирования гидроксильных групп и реакции уретанообразования показали, что гидроксильные группы в олигомерах неэквивалентны. Олигодиены, полученные в различных спиртах, показывают различную реакционную способность в реакциях ацетилирования и в реакции уретанообразования из-за наличия фрагментов спиртов, в которых гидроксильные группы показывают разную склонность к комплексообразованию по водородным связям. Путем анализа литературных и собственных данных с привлечением модельных расчетов сделан вывод, что обрыв макрорадикалов происходит не их рекомбинацией, а путем передачи цепи на инициатор пероксид водорода с образованием концевой гидроксильной группы. Предложена новая схема радикальной полимеризации диенов в растворах спиртов под действием пероксида водорода, которая учитывает указанные механизмы инициирования и обрыва цепи.

Ключевые слова: диены, пероксид водорода, растворители, спирты, ацетон, радикальная полимеризация, гидроксилсодержащие олигодиены, комплексообразование, новая схема полимеризации.

SUMMARY

Boiko V.P. The role of solvent in the initiation of the radical polymerization of dienes under the action of hydrogen peroxide. – Manuscript.

Thesis for a doctor' degree in Chemistry by specialty 02.00.06 – Macromolecular Chemistry. – State Higher Educational institution "Ukrainian State University of Chemical Technology", the Ministry of Education and Science of Ukraine, 2021.

The dissertation is devoted to the study of the role of solvent in the radical polymerization of dienes under the influence of hydrogen peroxide (HP). A systematic study of the polymerization kinetics in various types of solvents and the processing of its results on the basis of the principle of linearity of free energies by multiple correlation analysis established the dependence of the initial polymerization rate on the characteristics of the solvents. This dependence is described by a four-parameter equation that

characterizes the influence of solvent parameters, the most important of which was the electrophilic solvation of E_T according to Reichardt. This parameter characterizes the ability of a solvent molecule to interact with a hydrogen peroxide molecule, in which the oxygen atom of the peroxide bond is the electron donor. The determination of the polymerization orders by the monomer and the initiator showed that the orders of magnitudes exceed the values for ideal radical polymerization. This indicates the formation of complexes between the components of the polymerization system.

The use of alcohols labeled with carbon ^{14}C as solvents shows that their fragments are included into oligomers. The label functionality was 0.5, regardless of the alcohol used, monomer conversion and molecular weight of the oligomers. This indicates that alcohols are included at the initiation stage. In the range of molecular weights of about 2000, the total functionality in the oligomers obtained in solutions of primary alcohols was close to 2, and in a solution of isopropyl alcohol (IPA) – to 1.5. If we take into account that tertiary hydroxyl groups are not determined by the acetylation method, then these results are consistent with the idea that the total functionality, taking into account the label, is 2 in the oligomer obtained in IPA solution. The nonequivalence of hydroxyl groups in oligodienes was demonstrated by spectral methods, as well as the reactivity of hydroxyl groups in acetylation and urethane formation reactions. The decomposition of the HP-IPA complexes proposed by different researchers is not realized under polymerization conditions. The only way to generate radicals proceeding with negative enthalpy is the decomposition of the ternary monomer-initiator-solvent complex [butadiene···HP···IPA]. The coordinated decomposition of this complex in two bonds gives two hydroxyl-containing radicals and water: $HOCH_2CH{=}CHCH_2\bullet + (CH_3)_2C\bullet OH + H_2O$. When using IPA, one of the radicals contains a tertiary hydroxyl group. The formation of such a complex is confirmed by quantum chemical calculations, which showed that the formation of the complex proceeds with positive energy relative to the sum of the energies of the individual components of the system.

Kinetic calculations performed using published data for reaction rate constants of individual polymerization stages taking into account chain transfer reactions were performed. They showed that chain termination is carried out through chain transfer by a macroradical to the HP initiator. In this case, a terminal hydroxyl group and a hydroxyl radical in the oligomer are formed. It is this radical that transfers the chain to the polymer with the formation of tri- and polyfunctional molecules.

The use of all the results presented allowed us to propose a new scheme for the radical polymerization of dienes in alcohol solutions under the action of HP. Its fundamental difference from the previously proposed schemes lies in the method of generating primary radicals through the decomposition of the ternary complex [monomer···initiator···solvent], which involves the inclusion of alcohol hydroxyl-containing fragments into the oligomers. Another difference is the way of chain termination, which is carried out by transferring the chain by a macroradical to the HP.

The inclusion of solvent fragments into the oligomer at the initiation stage was also established when using labeled ^{14}C acetone as a solvent. In this case, the label functionality was 0.18-0.20 what is explained by decomposition of primary acetonyl radicals.

Keywords: dienes, hydrogen peroxide, solvents, alcohols, acetone, radical polymerization, hydroxyl-containing oligodienes, complexation, new polymerization scheme.