

ІНСТИТУТ ХІМІЇ ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ СПОЛУК
НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ

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

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

БОЙКО ВІТАЛІЙ ПЕТРОВИЧ

УДК 54-126 : 547.2 : 544.353 : 546.215

ДИСЕРТАЦІЯ

**РОЛЬ РОЗЧИННИКА В ІНІЦІЮВАННІ РАДИКАЛЬНОЇ ПОЛІМЕРИЗАЦІЇ
ДІЄНІВ ПІД ДІЄЮ ПЕРОКСИДУ ВОДНЮ**

02.00.06 – хімія високомолекулярних сполук

02 – хімічні науки

Подається на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

В.П. Бойко

Науковий консультант: Лебедев Євген Вікторович, академік НАН України,
доктор хімічних наук, професор

Київ – 2021

АНОТАЦІЯ

Бойко В.П. Роль розчинника в ініціюванні радикальної полімеризації дієнів під дією пероксиду водню. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.06 - хімія високомолекулярних сполук (02 – Хімічні науки) – Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України; Державний вищий навчальний заклад «Український державний хіміко-технологічний університет» МОН України, Дніпро, 2021.

Дисертація присвячена дослідженню ролі розчинника в радикальній полімеризації дієнів під дією пероксиду водню (ПВ). Метою роботи є вивчення механізмів полімеризації дієнів під дією пероксиду водню в органічних розчинниках і з'ясування ролі розчинника як активатора процесу.

Аналіз літератури стосовно процесу синтезу олігодієнів під дією ПВ, який звичайно проводять у розчинах нижчих аліфатичних спиртів, показав, що при полімеризації дієнів нез'ясованими залишаються два принципові питання. Висока міцність пероксидного зв'язку в молекулі $\text{HO}-\text{OH}$, яка дорівнює 214,2 кДж/моль, робить неможливим при температурі полімеризації (80-150 °C) його гомолітичний розпад на два гідроксильні радикали, як це прийнято сьогодні при поясненні механізму ініціювання полімеризації. Наявність великої кількості монофункціональних молекул (вище 40 мол.%) в олігомері, отриманому в ізопропіловому спирті (ІПС) при низькій температурі (80°C), та його низька середньочислова функціональність (1,5 при очікуваній величині 2) також не можуть бути пояснені відомими чинниками. Для розуміння цих питань потрібні нові теоретичні та експериментальні підходи.

З метою пояснення зазначених питань в дисертаційній роботі був використаний ряд експериментальних і розрахункових методів. Кінетичний метод радикальної полімеризації було застосовано для визначення початкової швидкості полімеризації та конверсії мономера в різних розчинниках з метою

подальшої обробки результатів із залученням кореляційних рівнянь для залежності початкової швидкості від властивостей розчинників та визначення порядків реакції полімеризації по мономеру та по ініціатору. Метод багатопараметрової кореляції, заснований на принципі лінійності вільних енергій, дав можливість оцінити комплексний вплив властивостей розчинників на процес полімеризації. Було встановлено, що найістотнішим виявився параметр електрофільності за Райхардтом E_T , який характеризує здатність молекули розчинника до електрофільної сольватації молекули ПВ, в якому донором електронів виступає атом оксигену пероксидної групи.

Визначення порядків реакції полімеризації по мономеру та по ініціатору показало, що порядки по обом компонентам не відповідають значенням, прийнятим для ідеальної полімеризації (порядок по мономеру 1, по ініціатору 0,5). Експериментально визначені величини перевищують теоретичні, що свідчить про комплексоутворення між мономером та ініціатором і про перебіг реакцій передачі ланцюга.

З метою з'ясування впливу розчинника на процес ініціювання була проведена полімеризація ізопрену в розчинах мічених ^{14}C спиртів $\text{C}_1\text{-C}_3$. Визначення функціональності за гідроксильними групами хімічним методом ацетилювання і за міченими фрагментами в олігомері (по «мітці») виявило, що функціональність по мітці в усіх досліджених спиртах дорівнювала 0,5. Це вказувало на присутність одного фрагмента спирту в двох молекулах олігомера. В той же час функціональність за гідроксильними групами, визначена ацетилюванням, дорівнювала 2 в олігомерах, отриманих у розчинах первинних метилового, етилового та пропілового спиртів, і 1,5 – в олігомері, отриманому в розчині вторинного ІПС. Відомо, що метод ацетилювання визначає тільки первинні і вторинні гідроксильні групи і не визначає третинні. Тоді можна припустити, що спирти входять до складу олігомерів у вигляді фрагментів з радикальним центром на α -атомі карбону, тобто з первинною гідроксильною групою у фрагменті метилового спирту, з вторинною – у фрагменті етилового спирту і з третинною – у фрагменті ІПС.

Наявність мічених фрагментів була також зафіксована в олігомерах, синтезованих у розчині міченого по карбону ацетону. Це свідчить про участь ацетону в реакції ініціювання полімеризації.

Визначення розподілу за типами функціональності (РТФ) зазначених олігомерів показало, що всі олігомери мали близьке розподілення за функціональністю і середньочислову функціональність близьку до 2. Функціональність за даними РТФ для олігомера, отриманого в розчині ІПС, названо «істинною» на відміну від «удаваної» функціональності, визначеної методом ацетилювання. Остання виключала неактивні третинні гідроксильні групи («прихована» функціональність).

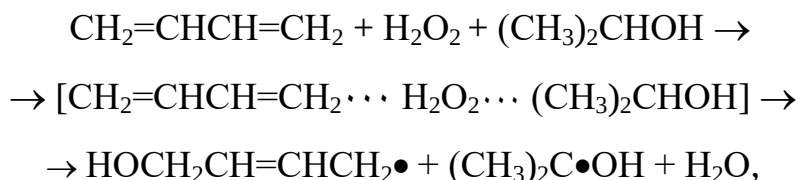
Подальше вивчення гідроксильних груп було проведено кінетичними методами стосовно їхньої хімічної взаємодії з різними агентами. Метод кінетичного ацетилювання, який використовує обробку кінетичних даних реакції ацетилювання гідроксильних груп за рівнянням другого порядку, у випадку наявності гідроксильних груп з різною реакційною здатністю показує злам на відповідних графіках. Дійсно, злами були зафіксовані для олігомерів, отриманих у розчинах спиртів. У той же час для олігомера СКД-ГТР, отриманого з гідроксилвмісним азонітрильним ініціатором, в якому всі гідроксильні групи мають однакову реакційну здатність, злам не спостерігався.

Реакція уретаноутворення (РУУ) між гідроксильними групами олігомерів та фенілізоціанатом, проведена в масі при кімнатній температурі за відсутності каталізатора показала, що в цій реакції залежність більш складна, ніж в реакції ацетилювання. В усіх олігомерах знайдено декілька зламів на графіках. Визначення констант початкової швидкості РУУ показало, що вони поділяються на дві групи: більш високі величини для олігомерів, отриманих у розчинах первинних спиртів, нижчі – у розчинах вторинних і третинних спиртів. Цей факт пояснюється різним типом гідроксильних груп, які вводяться фрагментами спиртів. Наявність кількох прямолінійних ділянок на графіках, може бути викликана, згідно з уявленнями Ентеліса-Тігера, різною будовою кластерів, утворених полярними гідроксильними групами в неполярній матриці

олігомера. З літератури відомо, що до складу кластерів можуть також входити уретанові та сечовинні групи (при наявності останніх).

У роботі наведено результати щодо синтезу карбоксилвмісного олігоізопрену шляхом обробки гідроксильних груп ангідридами двоосновних кислот.

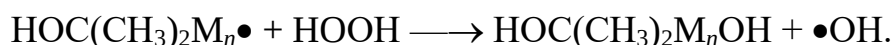
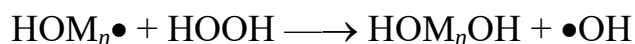
Для з'ясування механізму генерування первинних радикалів, які ініціюють полімеризацію, і ролі в цьому процесі розчинника, який може пояснити участь ПВ як джерела гідроксильних груп, був проведений термохімічний аналіз реакцій розкладу можливих комплексів, які утворюються в модельних системах. Розрахунок ентальпій реакцій розкладу таких комплексів за участю мономера і ПВ, спирту і ПВ, мономера і спирту дають позитивні значення ентальпій реакцій, тобто свідчать про неможливість розкладу цих комплексів у системі, що досліджувалася. Виграш енергії спостерігається лише при утворенні потрібного комплексу з трьох компонентів полімеризаційної системи бутадієн-ПВ-ІПС і становить 45 кДж/моль. Негативне значення ентальпії реакції генерування радикалів ΔH° має місце при розкладі вказаного комплексу за такою реакцією:



у результаті якої утворюються δ -радикал кротилового спирту та α -радикал ІПС. Перший містить первинну гідроксильну групу і не відрізняється від продукту взаємодії гідроксильного радикала з молекулою бутадієну з утворенням 1,4- (або 1,2-структури), другий містить третинну гідроксильну групу. Ентальпія цієї реакції -69,0 (-74,7) кДж/моль має від'ємне значення, що робить можливим генерування вільних радикалів. Відмінність цієї схеми від запропонованих раніше полягає в тому, що відбувається розпад потрібного комплексу, утвореного за рахунок високої здатності молекули ПВ до комплексоутворення. Близький результат отримано при використанні як мономера ізопрену (ентальпія реакції розкладу комплексу -89,9 кДж/моль).

Узгоджений розклад комплексу по двох зв'язках приводить до утворення продукту приєднання гідроксильного радикала до молекули бутадієну (ініціювання) і до відриву атома гідрогену від спирту (передача на спирт). Спиртовий радикал також ініціює полімеризацію. Квантово-хімічний розрахунок, проведений неемпіричним методом Хартрі-Фока у розширеному базисі B3LYP/631G**, показав коректність запропонованого механізму генерування первинних радикалів.

Отже встановлено, що при ініціюванні полімеризації в розчині ІПС і подальшому рості ланцюга утворюються макрорадикали з первинною і третинною гідроксильними групами, що має приводити при їхній рекомбінації до утворення монофункціональних за первинними групами макромолекул олігомера. Реальна функціональність, визначена методом ацетилювання, яка дорівнює 1,5, вимагає, щоб 50 % молекул були біфункціональними, а інші 50 % – монофункціональними. Це можливо тільки при обриві макрорадикалів обох типів на гідроксильних радикалах або при передачі ланцюга на ініціатор ПВ, коли утворюється кінцева первинна гідроксильна група і гідроксильний радикал:



З літератури відомо, що ПВ є активним агентом передачі ланцюга і використовується для зниження молекулярної маси полімерів (олігомерів). Для оцінки його ролі в передачі ланцюга були порівняні швидкості реакцій макрорадикалів: росту ланцюга, рекомбінації макрорадикалів і передачі ланцюга на ПВ. Порівняльний розрахунок показав, що основна частина макрорадикалів обривається передачею на ПВ, досягаючи 89%. Враховуючи можливі похибки констант швидкості та експериментальні величини середньочислової функціональності, можна вважати, що обрив ланцюгів відбувається майже виключно передачею ланцюга на ПВ. Гідроксильні радикали, що утворюються при цьому, реагують з компонентами полімеризаційної системи, в тому числі з макромолекулами, відриваючи від них атом гідрогену з утворенням молекули

води. По радикальному центру, який утворився, іде ріст ланцюга, що приводить до утворення трьох(полі)функціональних молекул.

На основі експериментальних даних та розрахунків запропонована нова схема радикальної полімеризації дієнів у розчині ІПС під дією ПВ. Її відмінністю від існуючих схем є новий механізм стадії генерування первинних радикалів з утворенням двох різних гідроксилвмісних радикалів, а також новий механізм стадії обриву ланцюга, яка здійснюється шляхом передачі ланцюга макрорадикалом на молекулу ПВ.

Отримані в попередніх розділах результати дозволили запропонувати ряд способів інтенсифікації процесу полімеризації, а саме шляхом заміни розчинника, використання сумішей розчинників, суміші ініціаторів, активаторів процесу – альдегідів та кислот. При цьому було досягнуто підвищення виходу олігомерів на 10-100 % порівняно з виходом в ІПС як контрольному досліді. Такі способи інтенсифікації як використання ефіро-альдегідної фракції (відходу виробництва етилового спирту) та бензойної кислоти, що інтенсифікує процес при дуже низьких добавках, можна рекомендувати для відповідної доробки з перспективою промислового впровадження.

У роботі наведено дані щодо практичного використання олігомерів, у тому числі в деяких промислових процесах, а саме як пластифікаторів у технології отримання надтвердих металічних сплавів і як компонента абразивної пасти для доводки та притирки металічних поверхонь. Автор брав участь у підготовці вихідних даних для проектування експериментально-виробничого комплексу з виготовлення олігобутадієнів з кінцевими функціональними групами.

Ключові слова: дієни, пероксид водню, розчинники, радикальна полімеризація, комплексоутворення, гідроксилвмісні олігодієни, реакційна здатність гідроксильних груп, механізм полімеризації.

**СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ,
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.
7. *Грищенко В.К., Бойко В.П., Валуев В.И., Дмитриева Т.С.* Роль спирта в радикальной полимеризации изопрена при инициировании пероксидом водорода. Доклады АН УССР. 1984. № 10: 34-37.
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, инициированная пероксидом водорода в меченых растворителях. Укр. хим. ж. 1989. **55**, № 7: 763-767.
12. Грищенко В.К., Бойко В.П., Кондратюк А.З., Дишлова Т.И. Синтез низкомолекулярных рідких каучуків радикальною полімеризацією продуктів піролізу нафти. Доповіді НАН України. 1996. №10: 123-126.
13. 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.
14. Бойко В.П. Активация пероксида водорода как инициатора радикальной полимеризации. Композ. полім. матер. 2002. **24**, № 2: 67-77.
15. 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: 49-54.
16. Грищенко В.К., Бойко В.П. Жидкие каучуки – актуальность, перспективы производства. Хім. пром. України. 2004. № 4: 11-17.
17. 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.
18. Бойко В.П., Дьякова А.Н. Пути введения гидроксильных и других кислородсотримавших групп при радикальной полимеризации диенов с пероксидом водорода. Полімер. журн. 2005. **27**, № 4: 220-225.
19. Бойко В.П. Термохимический анализ реакций передачи цепи при олигомеризации диенов в присутствии пероксида водорода. Высокомол. соедин. Сер. А. 2005. **47**, № 12: 2081-2087.
20. Бойко В.П., Грищенко В.К., Полищук Т.А., Ермольчук Л.В., Дишлова Т.И. Интенсификация процесса полимеризации изопрена под действием пероксида водорода. Использование хлорсодержащих соединений. Полімер. журн. 2006. **28**, № 4. 292-295.

21. 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.
22. 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.
23. Бойко В.П. Определение порядков реакции полимеризации изопрена, инициированной пероксидом водорода, в растворе изопропилового спирта. Доп. НАН України. 2008. № 2:140-144.
24. Boiko V.P., Grishchenko V.K. The Influence of Solvent on the Isoprene Polymerization Initiated with Hydrogen Peroxide. Kautsch. Gummi Kunstst. 2009. **62**, № 9: 546-549.
25. Бойко В.П., Дьякова А.Н. Термохимия инициирования полимеризации диенов под действием пероксида водорода. Вопросы хим. хим. технол. 2010. № 1: 39-46.
26. 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.
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. Межмолекулярные взаимодействия в системе мономер – пероксид водорода – спирт и их влияние на инициирование полимеризации. Полімер. журн. 2011. **32**, № 1: 3-10.
29. 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.
30. 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.

31. Бойко В.П., Грищенко В.К. Пероксид водорода в химии каучука. Хім. пром. України. 2011. № 3: 65-79.
32. Соловьев М.Е., Любимов Д.В., Бойко В.П., Грищенко В.К. Компьютерное моделирование радикальной полимеризации в системе бутадиен - пероксид водорода - изопропиловый спирт. Теор. exper. химия. 2011. **47**, № 3: 152-155.
33. Бойко В.П., Грищенко В.К. Расчет функциональности олигомеров при использовании смесей инициаторов. Пласт. массы. 2012. № 3: 26-28.
34. 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.
35. 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.
36. 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.
37. 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.
38. 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.
39. 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.

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

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

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.

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.

Наукові праці здобувача за темою дисертації, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації

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 «Еластомеры: 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., Агеева 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», ARGIP-10 (Львів, 19-21 травня 2020): 326-329.

Наукові праці, які додатково відображають наукові результати дисертації

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. Оpubл. 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., Каля М.А., Данилец Ю.В., Белов И.Б., Фрайштадт В.Ю., Баранцевич Е.Н., Виденина Н.Г. Оpubл. 08.11.86.

64. А. с. № 1362738 СССР. С09G, 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.* Оpubл. 30.12.87, бюл. № 48.

65. А. с. № 1547947 СССР. В22F, 1/00. Способ подготовки порошковой шихты твердых сплавов к прессованию. Грищенко В.К., *Бойко В.П., Каля М.А., Данилец Ю.В., Мельник В.И., Свистова Е.И., Виденина Н.Г., Позднякова Л.П.* Оpubл. 07.03.90, бюл. № 9.

66. А. с. 1565847 СССР. 5С08F, 136/04. Способ получения олигодиена с гидроксильными группами. *Грищенко В.К., Бойко В.П., Свистова Е.И., Яцимирская Т.С., Фрайштадт В.Я.* Оpubл. 23.05.90, бюл. № 19.

67. Патент на корисну модель № 26416 (UA) Україна, С08F 136/06. Спосіб одержання реакційноздатних рідких каучуків. *Грищенко В.К., Бойко В.П., Кондратюк А.З., Кочетов Д.П., Дишлова Т.І.* Оpubл. 30.08.1999, бюл. № 5.

68. Патент на корисну модель № 68758 (UA) Україна, С08J 163/02. Клейова композиція. *Філіпович А.Ю., Грищенко В.К., Єрмольчук Л.В., Бойко В.П., Грузевич Г.Б.* Оpubл. 10.04.2012, бюл. № 7.

69. Патент на корисну модель № 85332 (UA) Україна, С08K 3/00. Полімерна композиція. *Бойко В.П., Грищенко В.К., Лебедєв Є.В., Дзюра Є.А., Грузевич Г.Б., Козлова Г.А.* Оpubл. 11.11.2013, бюл. № 21.

70. Патент на корисну модель № 91315 (UA) Україна, С08K 5/04. Полімеризаційна система для олігодієнів з кінцевими гідроксильними групами. *Бойко В.П., Грищенко В.К., Лебедєв Є.В.* Оpubл. 25.06.2014, бюл. № 12.

71. Патент на корисну модель № 103294 (UA) Україна, С08K 5/04. Полімеризаційна система для олігомерів з кінцевими гідроксильними групами / *Бойко В.П., Грищенко В.К., Лебедєв Є.В.* Оpubл. 10.12.2015, бюл. № 23.

72. Патент на корисну модель № 113304 (UA) Україна, С08K 5/05. Полімеризаційна система для олігомерів з кінцевими гідроксильними групами / *В.П. Бойко, В.К. Грищенко, Є.В. Лебедєв.* Оpubл. 25.01.2017, бюл. № 2.

ABSTRACT

Boiko V.P. The role of solvent in the initiation of radical polymerization of dienes under the action of hydrogen peroxide. – Qualification scientific work as a manuscript.

Thesis for the degree of Doctor of Chemical Sciences in specialty 02.00.06 "Macromolecular Chemistry" – Institute of Macromolecular Chemistry of NAS of Ukraine, SHEI Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipro, 2021.

The thesis is devoted to the study of the role of solvent in the radical polymerization of dienes under the influence of hydrogen peroxide (HP). The aim of the work is to study the mechanisms of polymerization of dienes under the influence of HP in organic solvents and to establish the role of solvent as a process activator.

A literature review of the process of oligodiene synthesis under the action of HP, which is usually carried out in solutions of lower aliphatic alcohols, showed that in the polymerization of dienes in alcohol solutions two principal circumstances remain unclear. The high strength of the peroxide bond in the HO-OH molecule, which amounts to 214.2 kJ/mol, makes its homolytical rupture into two hydroxyl radicals impossible at the polymerization temperatures (80-150 °C), as it is now accepted in explaining the mechanism of the initiation of polymerization. The presence of a large portion of monofunctional molecules (above 40 mol. %) in the oligomer obtained in IPA at low temperature (80 °C) and low number-average functionality (1.5 at the expected value of 2) can not be explained by known factors. To understand these issues, new theoretical and experimental approaches are needed.

In order to explain these questions, a number of experimental and computational methods have been used in this paper. The kinetic method of radical polymerization was used to determine initial polymerization rates and monomer conversions in various solvents for the purpose of further processing the results with the use of correlation equations the initial rate - properties of the solvents, and the

determination of the polymerization order by monomer and by initiator. The method of multiparametric correlation, based on the principle of linearity of free energies, made it possible to evaluate the complex effect of solvent properties on the polymerization process. It was found that the most significant was the Reichardt electrophilicity parameter E_T , which characterizes the ability of the solvent molecule to electrophilic solvation of the HP molecule, in which the oxygen atom of the peroxide group is the electron donor.

Determination of orders of the polymerization reaction by monomer and initiator showed that the orders for both components do not correspond to the values adopted for ideal polymerization (order by monomer 1, by initiator 0.5). The values found exceed these magnitudes, what indicates complexation between the monomer and the initiator and the course of the transfer reactions.

To clarify the effect of solvent on the initiation process, isoprene was polymerized in solutions of labeled ^{14}C alcohols $\text{C}_1\text{-C}_3$. The determination of functionality by hydroxyl groups by the chemical method of acetylation and by labeled fragments (according to the "label") showed that the labeling functionality in all the studied alcohols was 0.5, which indicated the presence of one alcohol fragment in two oligomer molecules. At the same time, the functionality by hydroxyl groups determined by acetylation is 2 in oligomers obtained in solutions of primary methyl, ethyl and propyl alcohols, and 1.5 in the oligomer obtained in the solution of the secondary IPA. If we take into account that the acetylation method determines only the primary and secondary hydroxyl groups and does not determine the tertiary ones, it can be assumed that the alcohols enter the oligomers as fragments with a radical center on the α -carbon atom, that is, with the primary hydroxyl group in the fragment methyl alcohol, secondary one in the fragment of ethyl alcohol and tertiary one in the fragment of the IPA.

The presence of labeled fragments had been also found in oligomers synthesized in solution of acetone. This indicates the participation of acetone in the initiation of polymerization reaction.

The determination of the functionality distribution of these oligomers showed that all oligomers have a number average functionality close to 2. The functionality

by the functional distribution data for the oligomer obtained in the IPA solution was called "true", in contrast to the "apparent" functionality determined by the acetylation method. The latter does not allow the discovery of inactive tertiary hydroxyl groups ("hidden functionality").

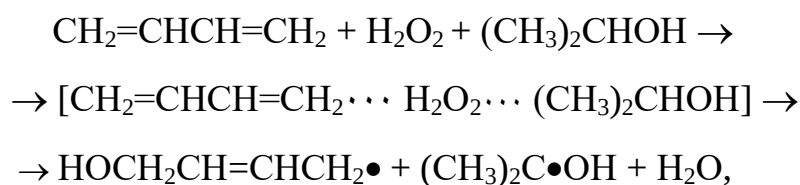
Further study of hydroxyl groups was carried out by kinetic methods of their chemical interaction with various agents. The method of kinetic acetylation, which uses the processing kinetic data by the second order equation, shows a break in the corresponding graphs in the case of the presence of hydroxyl groups with different reactivity. Indeed, the bends were fixed for oligomers obtained in alcohols. At the same time, in the oligomer SKD-GTP, which was obtained with a hydroxyl-containing azonitrile initiator, all the hydroxyl groups have an identical reactivity as a break in the dependence was not observed.

The urethane formation reaction (UFR) between hydroxyl groups of oligomers and phenyl isocyanate carried out in bulk at room temperature in the absence of catalyst showed that this reaction is more complex than the acetylation one. In all oligomers, several bends on the curve were found. Determination of the initial rate constants of the UFR showed that they are divided into two groups: higher ones for oligomers obtained in solutions of primary alcohols, lower ones for oligomers obtained in solutions of secondary and tertiary alcohols. We explain this fact by different types of hydroxyl groups, which are introduced by alcohol fragments. The presence of several rectilinear sections on the graphs can be caused, according to the ideas by Entelis-Tiger, by the different structure of the clusters formed by polar hydroxyl groups in the nonpolar matrix of oligomers. It is known from the literature that urethane and urea groups can also be part of the clusters (in the presence of the latter).

The work presents data on the synthesis of carboxyl-containing oligoisoprene by treatment of hydroxyl groups with anhydrides of dibasic acids.

To clarify the mechanism of generating primary radicals that initiate polymerization and the role of the solvent in this process, which can explain the fact of HP participation as a source of hydroxyl groups, a thermochemical analysis of decomposition reactions of possible complexes that were formed in the

polymerization system was carried out. The calculation of the enthalpies of decomposition reactions of complexes with the participation of monomer and HP, alcohol and HP, monomer and alcohol gives positive values of the enthalpies of the reactions, that is, the impossibility of their occurrence in the system under study. The energy gain occurs only when a triple complex of all three components of the polymerization system of butadiene-HP-IPA is formed and is 45 kJ/mol. The negative value of the enthalpy ΔH^0 of the radical generating reaction takes place when the complex is decomposed according to the following reaction:

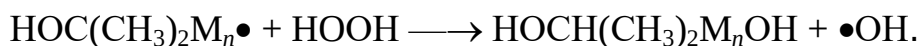
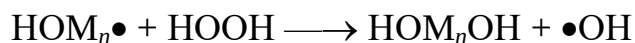


as a result of which the δ - or β -radical of crotyl alcohol and the α -radical of the IPA are formed. The first contains a primary hydroxyl group and does not differ from the reaction product of the hydroxyl radical with the butadiene molecule (to form an 1,4 or 1,2-structure), the second does a tertiary hydroxyl group. The enthalpy of this reaction -69,0 (-74,7) kJ/mol has a negative value, which makes it possible to generate free radicals. The difference between this scheme and those proposed earlier is that the decomposition takes place in a ternary complex formed due to the high ability to complex the HP molecule. The close result was obtained at using isoprene as a monomer (enthalpy of the reaction of complex decomposition -89,9 kJ/mol).

The concerted decay of the complex into two bonds leads to the formation of a product of the addition of a hydroxyl radical to a butadiene molecule (initiation) and the abstraction of the hydrogen atom from the alcohol (transfer to alcohol). The alcohol radical further initiates polymerization. Quantum-chemical calculations carried out by the non-empirical Hartree-Fock method in the extended basis B3LYP / 631G **, showed the correctness of the proposed scheme.

Thus, it was found that when initiating polymerization in an IPA solution and further chain growth, macroradicals with primary and tertiary hydroxyl groups are formed in equal amounts, which should result in their recombination to form oligomeric macromolecules monofunctional with respect to primary groups. The

actual functionality, determined by the acetylation method, equal to 1.5, requires that half of the molecules be bifunctional, and the other half – monofunctional ones. This is possible only if termination of macroradicals is carry out on the hydroxyl radicals or when the chain is transferred to the HP initiator, at which the terminal primary hydroxyl group in an oligomer and a hydroxyl radical are formed:



It is known from the literature that HP is an active chain transfer agent and is used to reduce the molecular weight of polymers (oligomers). To evaluate its role in chain transfer, the rates of macroradical reactions were compared: chain growth, recombination, and transfer to HP. A comparative calculation showed that the bulk of macroradicals are terminated by transfer to HP and reaches 89%. Given the possible errors of the rate constants and the experimental values of the number-average functionality, we can assume that the termination of the chains occurs almost solely by a chain transfer to HP. The hydroxyl radicals formed in this process react with macromolecules, abstracting a hydrogen atom from them with water formation. On the radical center formed, chain growth occurs, which leads to the formation of three(poly)functional molecules.

The results obtained in the previous sections made it possible to use a number of methods for intensifying the polymerization process, namely replacement of solvent, mixtures of solvents, mixtures of initiators, use of activators of the process: aldehydes and acids. Wherein the yield of oligomers was increased by 10-100% compared to the yield in IPA as a control experiment. Such methods of intensification as the use of the ether-aldehyde fraction, which is a waste of production of ethyl alcohol, and benzoic acid, which intensifies the process by very low additives, can be recommended for appropriate refinement with the prospect of industrial use.

On the basis of experimental data and calculations, a new scheme of diene radical polymerization in a solution of IPA under the action of HP has been proposed. Its distinction from the existing schemes is a new mechanism for the generating primary radicals which includes the formation of two different hydroxyl-containing

radicals, as well as a new mechanism for the chain termination, which is carried out through the chain transfer by macroradical to the HP molecule.

The work presents data on the practical use of studied oligomers, including in some industrial processes. This is the use of oligodienes as plasticizers in the technology of obtaining superhard alloys, and as a component of an abrasive paste for finishing and lapping metal surfaces. The author took part in the preparation of the initial data for the design of the experimental production complex for the making oligobutadienes with terminal functional groups.

Key words: dienes, hydrogen peroxide, solvents, radical polymerization, complexation, hydroxyl-containing oligodienes, reactivity of hydroxyl groups, new polymerization scheme.

ЗМІСТ

АНОТАЦІЯ.....	2
ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ.....	27
ВСТУП.....	29
РОЗДІЛ 1. РАДИКАЛЬНА ПОЛІМЕРИЗАЦІЯ ДІЄНІВ У РОЗЧИНАХ ПІД ДІЄЮ ПЕРОКСИДУ ВОДНЮ (літературний огляд)	40
1.1. Олігомерні дієни – низькомолекулярні аналоги дієнових каучуків..	40
1.1.1. Загальні уявлення про олігомери.....	40
1.1.2. Функціональність і розподіл за типами функціональності – найважливіша характеристика олігомерів.....	41
1.1.3. Реакційноздатні олігодієни та їхні специфічні властивості.....	42
1.1.4. Синтез, властивості та застосування гідроксилвмісних олігодієнів.....	44
1.1.5. Молекулярні параметри олігодієнів з кінцевими гідроксильними групами.....	45
1.2. Радикальна полімеризація в синтезі олігодієнів.....	47
1.2.1. Основні поняття радикальної полімеризації: реакційна схема, кінетичні закономірності, порядки по мономеру та по ініціатору...	48
1.2.2. Розчинник у радикальній полімеризації.....	54
1.2.3. Комплексоутворення в радикальній полімеризації.....	56
1.2.4. Пероксид водню як ініціатор радикальної полімеризації.....	59
1.3. Гідроксильні групи в олігодієнах, отриманих під дією ПВ.....	62
1.3.1. ІЧ- і ЯМР-спектроскопія гідроксильних груп в олігодієнах.....	63
1.3.2. Гідроксильні групи олігодієнів у реакції ацетилювання.....	66
1.3.3. Гідроксильні групи олігодієнів у реакції уретаноутворення....	66
1.3.4 Олігодієни з іншими функціональними групами – похідні олігодієнів з гідроксильними групами.....	69
РОЗДІЛ 2. РЕЧОВИНИ, МАТЕРІАЛИ, ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ МЕТОДИКИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ	72

	23
2.1. Вихідні матеріали.....	72
2.2. Експериментальні та розрахункові методи в радикальній полімеризації дієнів.....	77
2.2.1. Установка для полімеризації. Методика підготовки реагентів і проведення полімеризації	77
2.2.2. Визначення конверсії мономера і початкової швидкості полімеризації.....	79
2.2.3. Визначення порядків реакції полімеризації.....	83
2.3. Характеристика олігомерів.....	84
2.3.1. Визначення вмісту функціональних груп.....	84
2.3.2. Визначення молекулярної маси і розрахунок функціональності	85
2.3.3. Визначення фізико-хімічних властивостей.....	86
2.4. Кінетика ацетилювання гідроксильних груп.....	88
2.5. Кінетика реакції уретаноутворення.....	90
2.6. Визначення фізико-механічних характеристик зразків композитів..	93
РОЗДІЛ 3. КІНЕТИКА ПОЛІМЕРИЗАЦІЇ ІЗОПРЕНУ ПІД ДІЄЮ ПЕРОКСИДУ ВОДНЮ	94
3.1. Методичні зауваження.....	94
3.1.1. Представлення результатів та їхня відтворюваність.....	95
3.1.2. Вплив неорганічних іонів на кінетику полімеризації.....	98
3.2. Полімеризація ізопрену в розчинниках різних класів.....	99
3.2.1 Полімеризація в розчинах нижчих аліфатичних спиртів.....	99
3.2.2. Полімеризація в інших спиртах.....	102
3.2.3. Полімеризація у розчинах кетонів.....	104
3.2.4. Полімеризація в інших розчинниках.....	104
3.2.5. Полімеризація фракції C ₄ продуктів піролізу нафти.....	108
3.3. Залежність кінетичних параметрів полімеризації від типу розчинника. Використання рівняння багатопараметрової кореляції.....	111
3.4. Кополімеризація ізопрену з деякими вініловими мономерами.....	116
3.5. Визначення фрагментів спиртів в олігомерах.....	124

3.5.1. Визначення середньочислової функціональності за гідроксильними групами та розподілу за типами функціональності.....	124
3.5.2. Функціональність і РТФ в олігомерах, отриманих у розчинах мічених ^{14}C спиртів.....	126
3.5.3. Полімеризація ізопрену в міченому ^{14}C ацетоні.....	131
3.6. Розрахунок кінетичних параметрів (константи розкладу ініціатора, ефективності ініціювання) і граничної конверсії мономера.....	133
3.7. Визначення константи передачі ланцюга на полімер первинними радикалами ініціатора.....	138
3.8. Визначення порядків реакції полімеризації по мономеру та по ініціатору.....	141
3.8.1. Порядки реакції полімеризації в розчинах спиртів	141
3.8.2. Порядки реакції полімеризації в розчинах кетонів.....	148
3.8.3. Порядки реакції полімеризації стиролу в розчині ізопропілового спирту.....	152
3.8.4. Порядки реакції полімеризації метилметакрилату в розчині ізопропілового спирту.....	155
3.9. Обговорення результатів кінетики полімеризації.....	157
3.10. Висновки по розділу 3.....	164
РОЗДІЛ 4. ПРИРОДА ТА РЕАКЦІЙНА ЗДАТНІСТЬ ГІДРОКСИЛЬНИХ ГРУП В ОЛІГОДІЄНАХ	165
4.1. ІЧ- і ЯМР-спектроскопія олігодієнів з кінцевими гідроксильними групами.....	165
4.2. Кінетика ацетилювання гідроксильних груп.....	179
4.3 Кінетика реакції уретаноутворення.....	186
4.4. Фізико-хімічні властивості рідких олігоізопренів.....	205
4.5. Мас-спектрометрія олігодієнів.....	207
4.6. Обговорення результатів розділу 4.....	213
РОЗДІЛ 5. МЕХАНІЗМИ ЕЛЕМЕНТАРНИХ СТАДІЙ РЕАКЦІЇ ПОЛІМЕРИЗАЦІЇ ДІЄНІВ У РОЗЧИНАХ ПІД ДІЄЮ ПЕРОКСИДУ	

	25
ВОДНЮ. НОВА СХЕМА ПОЛІМЕРИЗАЦІЇ	216
5.1. Термохімічне дослідження елементарних стадій полімеризації.....	216
5.1.1. Методологія термохімічних розрахунків.....	216
5.1.2. Термохімічне дослідження генерування первинних радикалів	219
5.1.3. Комплексоутворення між компонентами полімеризаційної системи.....	222
5.1.3.1. Ентальпія утворення потрійного комплексу [мономер···пероксид водню···розчинник].....	222
5.1.3.2. Квантово-хімічний розрахунок потрійного комплексу [пероксид водню···ізопропіловий спирт···бутадієн].....	224
5.1.4. Термохімічне дослідження ініціювання полімеризації.....	228
5.1.5. Термохімічне дослідження росту ланцюга.....	229
5.1.6. Термохімічне дослідження реакцій передачі ланцюга.....	235
5.1.7. Термохімічне дослідження реакцій обриву ланцюга.....	240
5.2. Кінетичне дослідження реакцій макрорадикалів.....	241
5.3. Кінетична схема радикальної полімеризації дієнів під дією пероксиду водню.....	247
5.3.1. Кінетична схема олігомеризації дієнів під дією пероксиду водню в розчині ізопропілового спирту.....	248
5.3.2. Кінетична схема олігомеризації дієнів під дією пероксиду водню у розчині ацетону.....	251
5.4. Обговорення результатів розділу 5.....	255
РОЗДІЛ 6. ІНТЕНСИФІКАЦІЯ ПРОЦЕСУ ПОЛІМЕРИЗАЦІЇ ІЗОПРЕНУ ПІД ДІЄЮ ПЕРОКСИДУ ВОДНЮ	259
6.1. Інтенсифікація процесу вибором розчинника.....	259
6.1.1. Використання відходів виробництва етилового спирту.....	259
6.1.2. Використання хлорвмісних розчинників.....	261
6.2. Інтенсифікація процесу регулюванням складу розчинника. Полімеризація в сумішах ізопропілового спирту з кетонами.....	264
6.3. Полімеризація, ініційована сумішшю ініціаторів.	266

6.4. Розрахунок функціональності олігомерів при використанні сумішей ініціаторів.....	267
6.5. Використання активаторів процесу полімеризації.....	271
6.5.1. Хлораль.....	271
6.5.2. Бензойна кислота.....	272
6.6. Пероксид водню як джерело вільних гідроксильних радикалів для модифікації олігодієнів.....	273
6.7. Обговорення результатів розділу 6.....	276
РОЗДІЛ 7. СИНТЕЗ ОЛІГОДІЄНІВ З РІЗНИМИ ФУНКЦІОНАЛЬНИМИ ГРУПАМИ. ПРАКТИЧНЕ ВИКОРИСТАННЯ ФУНКЦІОНАЛІЗОВАНИХ ОЛІГОДІЄНІВ	281
7.1. Олігодієни з кінцевими карбоксильними групами.....	282
7.2. Олігодієни з епоксидними групами.....	287
7.3. Олігодієни з третинними аміногрупами.....	292
7.4. Олігодієни – бісчетвертинні амонієві солі	297
7.5. Полімерні композиції з використанням природних органо-мінеральних наповнювачів.....	301
7.6. Олігодієни в композиційних матеріалах з використанням вторинної сировини.....	306
7.7. Використання олігодієнів як пластифікаторів при виробництві твердих сплавів.....	310
7.8. Використання олігобутадієнів як компонента абразивної пасти.....	312
7.9. Підготовка вихідних даних для проектування експериментально-виробничого комплексу з виготовлення олігобутадієнів з кінцевими функціональними групами.....	312
ВИСНОВКИ.....	320
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	323
ДОДАТКИ.....	357
1. Список публікацій здобувача.....	357
2. Відомості про впровадження розробок по матеріалах дисертації...	369

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

АІБН	– 2,2'-азо-біс-ізобутиронітрил
АС	– аліловий спирт
АЦП	– 4,4'-азо-біс-(4-ціанпентанол)
ГК	– гумова крихта
ГМА	– гліцидилметакрилат
ГОД	– гідроксилвмісні олігодієни
ГОД-П	– олігоізопрен, отриманий з азо-біс-ізобутиронітрилом (порофором)
ГПК	– гідропероксид кумолу
табл	– гель-проникна хроматографія
ГПЦ	– гідропероксид циклогексанону
ДАЕ	– N,N-диметиламіноетанол
ДМБА	– диметилбензиламін
ДБДЛО	– дибутилдилауринат олова
ЕАФ	– ефіро-альдегідна фракція
ІПС	– ізопропіловий спирт
ІФДІ	– ізофорондіізоціанат
ІЧ	– інфрачервоний
КІМДАЕ	– кополімер ізопрену і метакрилового естеру 2-диметиламіноетанолу
КУ	– комплексоутворення
ЛВЕ	– лінійність вільних енергій
МДАЕ	– метакриловий естер 2-диметиламіноетанолу
МДІ	– макродіізоціанат
МЕК	– метилетилкетон
МКА	– метод кінетичного ацетилювання
ММА	– метилметакрилат
ММР	– молекулярно-масове розподілення
ізо-МТГФА	– ізо-метилтетрагідрофталевий ангідрид
НАК	– нітрил акрилової кислоти

ОБД	– олігобутадієндіол
ОДККГ	– олігодієни з кінцевими карбоксильними групами
ОРД	– олігомер радикальний дієновий, отриманий з ПВ
ОРД-ЧАС	– олігодієн з кінцевими четвертинними амонієвими солями
ПБ	– пероксид бензоїлу
ПБН	– нефункціональний полібутадієн низькомолекулярний
ПВ	– пероксид водню
ПДИ-1	– рідкий кополімер бутадієну та ізопрену
ПЕГ	– поліетиленгліколь
ПМЕК	– пероксид метилетилкетону
ППГ	– поліпропіленгліколь
ПУ	– поліуретан
ПХГ	– пропіленхлоргідрин
РЗО	– реакційноздатні олігомери
РК	– рідкий каучук
РТФ	– розподіл за типами функціональності
РУУ	– реакція уретаноутворення
СКД-ГТР	– рідкий олігобутадієн, отриманий з використанням АЦП
СКДП-Н	– коолігомер бутадієну та піперилєну низькомолекулярний
СКІ-П	– рідкий олігоізопрен, отриманий з АІБН
СМ	– сивушне масло
ТГФ	– тетрагідрофуран
ТХАІЦ	– трихлорацетилізоціанат
ТХМ	– тетрахлорметан
ФА	– фталевий ангідрид
ЯМР	– ядерний магнітний резонанс
м. ч.	– мільйонна частка
у. о.	– умовні одиниці

ВСТУП

За обсягами виробництва і споживання синтетичні полімери ще в кінці минулого століття перевершили такі традиційні матеріали, як чорні і кольорові метали, скло, кераміку. У поточному столітті роль полімерів ще більше зростає через необхідність задовольнити потреби у новітніх матеріалах [1]. Цим потребам відповідають полімерні композиційні матеріали, застосування яких набуло останнім часом значних масштабів. Нові тенденції розвитку полімерної науки [2, 3] полягають у створенні полімерів з наперед визначеною молекулярною архітектурою, зі специфічною здатністю до формування та самоскладання нетрадиційних структур. Тут використовується полімерний дизайн, який передбачає створення високовпорядкованих і досконало організованих полімерних молекул складної структури, завдяки чому їх можна застосовувати у високих технологіях. Це вимагає використання добре охарактеризованих і однорідних за розмірами, топологією, складом і функціональністю полімерів [4].

Особливе місце серед полімерних матеріалів займають каучуки [5]. Це викликано в першу чергу потребами автомобільного і повітряного транспорту в пневматичних шинах, однак еластomers затребувані практично в будь-якій галузі сучасної техніки. Незначну за обсягом, але важливу нішу серед еластомерів займають рідкі каучуки (РК) [6-12]. Це дієнові олігомери рідкої консистенції, придатні для переробки методами литтєвої технології та хімічної вулканізації, які значно досконаліші за традиційні технології гумової промисловості. Про перспективи широкого застосування РК свідчить той факт, що сьогодні розроблена технологія рідкого формування автомобільних шин, яка набагато економніша та екологічно безпечніша за традиційну. Однак напрямки застосування РК значно ширші: це виробництво зв'язуючих, клеїв, герметиків, заливних компаундів, покриттів, гумових виробів складного профілю тощо. Важливою областю застосування РК є використання їх як зв'язуючого для високоенергетичних твердих ракетних палив [10, 11].

Світове виробництво РК постійно зростає, розширюються їхнє застосування в промисловості. Однак зараз ці матеріали ще істотно дорожчі за каучуки загального призначення, тому актуальним є питання здешевлення їхнього виробництва. Оскільки основна частка вартості РК визначається вартістю ініціаторів або каталізаторів, першорядного значення набуває пошук і використання дешевих та ефективних ініціаторів для радикальної полімеризації дієнів. Цим вимогам задовольняє пероксид водню (ПВ) [7, 9, 12, 13], застосування якого дозволяє отримувати гідроксилвмісні дієнові олігомери. Незважаючи на широке використання ПВ в промисловому процесі отримання РК, механізм його дії в процесі полімеризації вивчений недостатньо. Це стримує масштабне застосування цього ініціатора в полімерній хімії. Проте він може з успіхом замінити більш дорогі і небезпечні традиційні ініціатори (гідро)пероксидного типу, які до того ж часто отримують обробкою відповідних прекурсорів пероксидом водню. ПВ також пропонується для модифікації олігодієнів як в ланцюзі, так і по функціональних групах [13], як компонент каталітичної системи при синтезі бутадієну (дивінілу) з відтворюваної сировини рослинного походження – етилового спирту [14] тощо.

Обґрунтування вибору теми дослідження. Відомо, що реакції полімеризації здійснюються під впливом ініціаторів або каталізаторів, що забезпечують утворення активних частинок (радикалів або іонів) і викликають ріст ланцюгових молекул полімера. Особливістю отримання низькомолекулярних продуктів (олігомерів) є необхідність використання великої кількості ініціаторів, які значно дорожчі за мономері і вносять велику, а іноді й основну частку у вартість олігомерів.

Сьогодні в радикальній полімеризації найширше застосовуються ініціатори пероксидного типу – пероксиди і гідропероксиди різної будови. Ці речовини синтезують шляхом окиснення органічних речовин різних класів. Для отримання ініціаторів пероксидного типу широко використовується ПВ як окислювач. У деяких реакціях полімеризації, в тому числі в промислових процесах, використовується саме ПВ як перший член гомологічних рядів

пероксидів і гідропероксидів. ПВ значно дешевший за традиційні ініціатори і безпечніший за них. Однак широкому впровадженню в практику полімеризації перешкоджає недостатня вивченість дії цього ініціатора в процесах полімеризації. ПВ виробляється у вигляді водного розчину, тому він несумісний з більшістю мономерів, які використовують у великотоннажному виробництві. Ось чому при полімеризації таких мономерів використовуються спільні для мономера і ПВ розчинники. Так, при полімеризації дієнів застосовують нижчі аліфатичні спирти і кетони. Їхня дія в полімеризаційній системі і, в першу чергу, вплив на функціональність олігомерів, потребують поглибленого вивчення. Дані щодо функціональності олігомерних дієнів є в літературі, проте вони не пояснюються в рамках прийнятого зараз механізму гомолітичного розкладу ПВ на два гідроксильні радикали.

Запропонована робота спрямована на вивчення механізму генерування ініціювальних радикалів у системі дієн-ПВ-розчинник з акцентуванням на ролі розчинника в цьому процесі. Експериментальні результати необхідні для інтенсифікації технології отримання олігодієнів і підвищення їхньої якості. Вони можуть бути використані також при ініціюванні радикальної полімеризації під дією ПВ для широкого кола інших мономерів.

Мета і завдання дослідження. Метою роботи є вивчення механізмів 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:

- експериментальне вивчення кінетики полімеризації в різних розчинниках, включаючи визначення порядків реакції полімеризації по мономеру та по ініціатору;
- аналіз типів гідроксильних груп, які входять до складу олігодієнів, хімічними та фізико-хімічними методами і визначення функціональності олігомерів та розподілення їх за типами функціональності (РТФ);
- вивчення реакційної здатності гідроксильних груп у реакціях ацетилювання і уретаноутворення;

- термохімічне дослідження можливих реакцій у полімеризаційній системі, що вивчається;
- квантово-хімічне моделювання комплексоутворення між компонентами системи;
- розробка нової схеми радикальної полімеризації дієнів з урахуванням отриманих даних за функціональністю та за РТФ, реакцій ініціювання та обриву ланцюга;
- аналіз і пояснення особливостей радикальної полімеризації дієнів у розчинах під дією ПВ як ініціатора.

Методи дослідження. Для отримання необхідних результатів були використані такі методи:

- дилатометричний метод для дослідження кінетики полімеризації, порядків реакцій і встановлення кореляції між початковою швидкістю полімеризації і властивостями розчинників. Цей простий, точний і теоретично добре обґрунтований метод дає можливість кінетичних вимірювань без втручання в систему;
- спектроскопічні методи: ІЧ-спектроскопія з Фур'є перетворенням (FTIR) для визначення природи гідроксильних груп і мікроструктури олігодієнів, спектроскопія протонного магнітного резонансу для диференціації гідроксильних груп та їхнього співвідношення в олігомерах. Виміри, виконані на сучасних приладах, дозволили визначити мікроструктуру олігомерів та охарактеризувати гідроксильні групи олігодієнів у ланках різної структури;
- гель-хроматографія і рідинна адсорбційна хроматографія для визначення молекулярних мас і розподілу молекул олігодієнів за молекулярними масами і за функціональністю, які характеризують властивості олігодієнів і дають інформацію щодо механізму полімеризації;
- метод мічених атомів для визначення фрагментів розчинників (спиртів та ацетону, мічених по карбону ^{14}C) у складі олігодієнів та їхнього кількісного вмісту (функціональності по «мітці»);

- кінетичні методи для визначення реакційної здатності гідроксильних груп з метою їхньої характеристики і визначення шляхів входження в макромолекули: метод кінетичного ацетилювання з використанням хімічного аналізу і метод кінетики уретаноутворення з використанням ІЧ-спектроскопії;
- метод термохімічних розрахунків для встановлення будови комплексів у полімеризаційній системі, при розкладі яких генеруються первинні радикали, що ініціюють полімеризацію;
- квантово-хімічний метод для підтвердження будови потрібного комплексу [мономер...ініціатор...розчинник], який є джерелом первинних радикалів;
- розрахункові методи для аналізу окремих стадій полімеризації з метою обґрунтування механізму обриву макрорадикалів.

Використані методи забезпечили достовірність отриманих експериментальних результатів, що було підтверджено розрахунками похибок і відтворюваністю вимірювань.

Наукова новизна отриманих результатів

1. Вперше проведено дослідження кінетики радикальної полімеризації дієнів у 25 розчинниках різних класів під дією ПВ, яке дозволило використати метод множинної кореляції для визначення властивостей розчинників, які детермінують характер впливу на такі параметри процесу полімеризації як початкова швидкість і конверсія мономера.

2. Встановлено, що при використанні нижчих аліфатичних спиртів як розчинників, генерування первинних радикалів відбувається за рахунок узгодженого розкладу комплексу [мономер...ініціатор...розчинник] на два гідроксилвмісні радикали і молекулу води. Утворення комплексу та механізм його розкладу підтверджено даними щодо порядків реакції полімеризації по мономеру та по ініціатору, термохімічними та квантово-хімічними розрахунками.

3. Вперше встановлено факт входження гідроксилвмісних фрагментів спиртів до складу олігодієнів. Функціональність по спиртових гідроксильних

групах становить 0,5 (тобто одна гідроксильна група приходить на дві молекули олігомера), незалежно від взятого спирту та молекулярної маси і загальної функціональності олігомера. Це свідчить про те, що спиртові фрагменти входять в олігомер на стадії ініціювання.

4. Показана нерівноцінність гідроксильних груп в реакціях ацетилювання та уретаноутворення в масі як результат різної природи кінцевих ланок олігомерів, отриманих у різних спиртах.

5. Вперше доведено, що обрив ланцюга відбувається шляхом передачі його макрорадикалом на ініціатор ПВ.

6. На основі комплексного аналізу отриманих результатів переглянуто прийняті на цей час механізми полімеризації і запропонована нова схема полімеризації дієнів у розчинах спиртів під дією ПВ. Схема передбачає інтерпретацію стадій генерування радикалів та ініціювання полімеризації, а також стадії обриву макрорадикалів. Нова схема полімеризації узгоджується з відомими та отриманими експериментальними результатами і пояснює нез'ясовані раніше механізми генерування первинних радикалів, а також низку питань щодо функціональності олігодієнів.

Основні наукові положення, які виносяться на захист. Основні результати роботи, відмінні від відомих раніше:

- доведена активна роль розчинника в процесі генерування первинних радикалів, які ініціюють радикальну полімеризацію дієнів під дією ПВ. Раніше вважалося, що розчинник впливає на процес полімеризації лише як агент передачі ланцюга;

- доведено включення фрагментів розчинника до складу олігодієнів у фіксованій кількості (один фрагмент на дві молекули олігомера). Раніше включення фрагментів розчинника розглядалося тільки через реакцію передачі ланцюга макрорадикалами. Високий вміст фрагментів спирту в олігомерах у літературних джерелах пояснення не знайшов;

- доведено утворення потрібного комплексу [мономер...ініціатор...розчинник] за рахунок комплексоутворення і його

подальшого узгодженого розкладу з генеруванням двох первинних радикалів, які ініціюють полімеризацію, і молекули води. Раніше вважалося, що первинні радикали утворюються за рахунок гомолітичного розкладу молекули ПВ на два гідроксильні радикали;

- доведена нерівноцінність гідроксильних груп, частина з яких знаходиться в кінцевих ланках алільної структури (приблизно 75 % при невисоких конверсіях мономера), а частина – у фрагментах спиртів (приблизно 25 %). Раніше цей факт був невідомий;

- доведена різна реакційна здатність гідроксильних груп у реакціях ацетилювання та уретаноутворення (РУУ), що викликано відмінністю будови ланок, в яких вони знаходяться. Висловлено припущення, що в ході реакції РУУ в масі олігомера гідроксильні групи утворюють полярні кластери змінної будови. Раніше ці особливості РУУ з моноізоціанатами в масі не розглядалися;

- доведено спосіб обриву макрорадикалів дієнів передачею ланцюга на ініціатор ПВ з утворенням кінцевих гідроксильних груп у ланках алільної структури. Раніше обрив ланцюгів вважався результатом рекомбінації макрорадикалів:

- запропонована нова схема радикальної полімеризації дієнів з урахуванням шляхів ініціювання і обриву макрорадикалів, яка пояснює літературні і отримані в цій роботі експериментальні дані.

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.

Апробація результатів дисертації. Результати дисертації були представлені і доповідалися на Міжнародній конференції «Передовые космические технологии на благо человечества» (Днепропетровск, 18-20 апреля 2007), V Научно-технической конференции «Поступ в нефтегазопереработку 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 нефтегазопереработку 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 нефтегазопереработку 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» (Дніпро, 21-24 мая, 2019), Международной конференции по химии и физикохимии олигомеров (Москва – Нижний Новгород – Черноголовка, 16 – 21 сентября 2019), X Научно-технической конференции «Поступ в нефтегазопереработку та нафтохімічній промисловості», APGIP-10 (Львів, 19-21 травня 2020).

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається із вступу, 7 розділів, висновків, списку використаних джерел, додатків; викладена на 371 сторінках машинописного тексту, містить 91 рисунок і 78 таблиць. Список використаних джерел складається з 359 найменувань вітчизняних і зарубіжних авторів.

Публікації. Основний зміст дисертаційної роботи викладено в одному розділі книги, 43 наукових роботах, у 5 авторських свідоцтвах СРСР та 7 патентах України на корисну модель.

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-інноваційна компанія «ЕЛКО»).

Практичне значення отриманих результатів.

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

Розроблено метод термохімічного розрахунку процесу полімеризації дієнів, який може бути використаний при аналізі окремих стадій полімеризації інших мономерів.

Вивчення реакції уретаноутворення олігодієнів у масі виявило індивідуальність кінетичної поведінки олігомерів, отриманих у різних розчинниках.

Виявлені особливості радикальної полімеризації дієнів під дією ПВ дали можливість вибору ефективних активаторів процесу, які значно підвищують вихід олігомера. Складено лабораторні регламенти синтезу олігоізопренів з кінцевими гідроксильними і карбоксильними групами. Запатентовано нові полімеризаційні системи з використанням ефективних розчинників, які дають підвищений вихід продукту. Результати дослідження були використані в деяких технологічних процесах (зв'язуючі при виготовленні твердосплавних сумішей, абразивна паста та ін.).

У вступі сформульована мета і завдання дослідження, обґрунтована актуальність теми дисертації.

У першому розділі узагальнені і систематизовані дані щодо способів отримання рідких каучуків з різними функціональними групами, подана їхня характеристика з точки зору функціональності та розподілення за типами функціональності (РТФ). Розглянута реакційна здатність гідроксильних груп та диференціація їх за цим параметром. На основі аналізу літературних джерел обґрунтовані мета і завдання власних досліджень.

У другому розділі подано опис використаних реагентів, умови виконання синтезів, методи і методики експериментальних досліджень.

У третьому розділі описані кінетичні закономірності синтезу олігодієнів з кінцевими гідроксильними групами шляхом радикальної полімеризації під дією ПВ у різних розчинниках з акцентом на спирти і кетони. Представлені багатопараметрова кореляційна залежність між початковою швидкістю полімеризації дієнів і властивостями розчинників, а також результати визначення порядків реакції полімеризації по мономеру та по ініціатору в деяких розчинниках.

У четвертому розділі наводяться результати дослідження природи гідроксильних груп та їхньої реакційної здатності в реакціях ацетилювання і уретаноутворення.

У п'ятому розділі подані термохімічні розрахунки реакцій у полімеризаційній системі з метою виявлення найбільш імовірних реакцій окремих стадій полімеризації. Досліджено механізми комплексоутворення та елементарних стадій в полімеризаційній системі з залученням термохімічних і квантово-хімічних розрахунків. Представлена нова схема радикальної полімеризації дієнів у розчинах спиртів під дією ПВ, яка базується на експериментальних результатах і математичних розрахунках.

У шостому розділі представлені методи інтенсифікації процесу синтезу олігоізопрену, в яких використані отримані результати щодо механізму полімеризації. Подається інформація про деякі практичні застосування гідроксилвмісних олігодієнів, отриманих під час виконання роботи.

У сьомому розділі описані олігодієни з різними функціональними групами, синтезовані кополімеризацією з ізопреном під дією ПВ, полімераналогічними перетвореннями гідроксильних груп та модифікацією по подвійному зв'язку. Наводяться перспективні області їхнього застосування. Подана інформація про вибір технологічного процесу для виробництва олігобутадієну з кінцевими функціональними групами як компонента зв'язуючого високоенергетичних полімерних композицій ракетного палива.

У висновках сформульовано основні результати дисертаційної роботи.

РОЗДІЛ 1

РАДИКАЛЬНА ПОЛІМЕРИЗАЦІЯ ДІЄНІВ У РОЗЧИНАХ ПІД ДІЄЮ ПЕРОКСИДУ ВОДНЮ

(літературний огляд)

1.1. Олігомерні дієни – низькомолекулярні аналоги дієнових каучуків

1.1.1. Загальні уявлення про олігомери. Хімія і фізико-хімія олігомерів як самостійний напрям полімерної хімії виникла в середині 50-х років минулого століття. З самого початку досліджень олігомерів велика увага приділялася виявленню специфічності олігомерів як особливого класу речовин.

Олігомерами називають полімерні молекули невисокого ступеня полімеризації з молекулярною масою в діапазоні 500-10000 [15]. Вони відрізняються від високополімерів з молекулярними масами порядку десятків тисяч і вище і становлять особливий клас речовин зі специфічними властивостями.

Олігомерний стан речовини – це особлива форма конденсації молекул, яка відрізняється від полімерної. Вона спонтанно виникає в ансамблі, який складається з молекул, що мають певну довжину і жорсткість (гнучкість). Походження цієї форми конденсованого стану речовини закладено в структурі одиничної олігомерної молекули. Для олігомерних молекул характерний певний інтервал довжин ланцюга, який з одного боку обмежений початком прояву гнучкості, а з другого – заборорою на згортання в клубок. Ця здатність до самоорганізації, яка закладена в самій природі олігомерних молекул, визначає унікальність властивостей олігомерних систем. Отже олігомери знаходяться в певному обмеженому діапазоні довжин молекул, що визначають їхню здатність до довільної конденсації. Літературні джерела свідчать, що агрегація протікає, незважаючи на її антиентропійний характер [15].

Виділення олігомерів в особливий клас хімічних сполук, а не віднесення їх до перехідної області в ряду мономер-олігомер-полімер, обґрунтовується також результатами фізичних вимірювань. Наявність зламу на залежності

в'язкості від молекулярної маси є одним з доказів особливої структурної організації олігомерів, яка дозволяє говорити про олігомерний стан речовини [15]. У роботі [16] показано, що в'язкість полі-цис-ізопрену виявляє злам в області молекулярних мас 10000, а саме тангенс кута нахилу залежності в координатах $\log \eta - \log M$ змінюється від 1 до 3,7. Гель-проникаюча хроматографія також фіксує чітку межу між полімерами та олігомерами по зламу на залежності в координатах $\lg M - V_R$ (M – молекулярна маса, V_R – об'єм утримування). Це викликано тим, що розміри олігомерних молекул у розведених розчинах є абсолютними (ван-дер-ваальсовими), а розміри макромолекул – гідродинамічними [17].

1.1.2. Функціональність і розподіл за типами функціональності – найважливіша характеристика олігомерів. Для високомолекулярних сполук поняття функціональності, як і молекулярної маси, має статистичний сенс, тому що в процесі отримання олігомерів функціональні групи розподіляються в молекулах нерівномірно. Зазвичай користуються поняттями середньочислової функціональності $\bar{f}_n$, яка характеризується відношенням сумарного числа функціональних груп до загальної кількості молекул:

$$\bar{f}_n = \sum_{i=1}^n f_i M_i / \sum_{i=1}^n M_i ,$$

і середньомасової функціональності $\bar{f}_w$, яка є відношенням другого і першого моментів числового розподілу за функціональністю:

$$\bar{f}_w = \sum f_i \bar{M}_i^2 / \sum f_i \bar{M}_i .$$

Величина $\bar{f}_n$, яка є усередненою, не дає інформації про властивості олігомерів з функціональними групами в процесі тверднення. Так, наприклад, еквімольна суміш моно- і трифункціональних молекул поводить себе при твердненні абсолютно по-іншому, ніж біфункціональні молекули, хоч в обох випадках середня функціональність дорівнює 2. Тому вводиться відношення середньомасової функціональності $\bar{f}_w$ до середньочислової $\bar{f}_n$, що характеризує ширину розподілу за функціональністю аналогічно індексу

полідисперсності, $\bar{M}_w / \bar{M}_n$, який використовується для характеристики розподілу за молекулярною масою (ММР). Найповніша інформація може бути отримана при використанні даних про відносний вміст молекул різної функціональності в олігомері, яка визначається функцією розподілу за типами функціональності (РТФ). Ця функція може бути задана у вигляді кривих розподілу, інтегральних або диференціальних. Численні дослідження показали, що саме ця характеристика олігомерів вирішальною мірою визначає властивості кінцевих матеріалів.

1.1.3. Реакційноздатні олігодієни та їхні специфічні властивості.

Найбільший інтерес виявляють реакційноздатні олігомери (РЗО), які містять функціональні групи. Якщо функціональні групи розташовані на кінцях молекул, такі олігомери називаються телехелатними. При отриманні з них еластичних виробів забезпечується регулярна структура вулканізаційної сітки, отже такі олігомери мають більш цінні технічні характеристики [18, 19].

Олігомерні дієни за хімічною природою є низькомолекулярними аналогами високомолекулярних каучуків. Перші рідкі олігодієни, які називають також рідкими каучуками (РК), були отримані деполімеризацією натурального каучуку в 1923 році [6, с. 5] і мали обмежене технічне застосування. Особливістю РК є наявність у їхньому складі подвійних зв'язків, що дозволяє отверджувати їх класичною сірчаною вулканізацією навіть за відсутності функціональних груп. Однак отримані таким чином гуми мають незадовільний комплекс фізико-механічних характеристик і непридатні для виготовлення відповідальних виробів. Вони головним чином використовуються як плівкоутворювачі і добавки в гумові суміші для поліпшення технологічних властивостей. Як і олігомери інших класів, РК високої якості повинні мати функціональні групи на кінцях молекул.

Широкі дослідження рідких каучуків розпочалися у 50-х роках минулого століття з робіт Шварца [20]. Тоді були отримані рідкі каучуки з функціональними групами, що здатні тверднути шляхом хімічної взаємодії з функціональними групами твердника з утворенням еластичних матеріалів. За

минулі півстоліття всебічно вивчена фізико-хімія олігодієнів, їхні молекулярні характеристики, умови тверднення різними агентами, властивості отриманих матеріалів, перш за все поліуретанів (ПУ). Піонерські роботи щодо гідроксилвмісних олігодієнів (ГОД) були виконані у відділі олігомерів Інституту хімії високомолекулярних сполук НАН України. Тут вперше в СРСР незалежно від зарубіжних дослідників були синтезовані олігодієни з кінцевими гідроксильними групами шляхом радикальної полімеризації дієнів, ініційованої ПВ [21]. Під керівництвом Ю.Л. Спіріна проводилися широкі дослідження механізму цього процесу [22]. Представлена дисертаційна робота є продовженням і розширенням досліджень, заснованих на ідеях Ю.Л. Спіріна стосовно особливої ролі розчинника в процесі радикальної полімеризації.

Телехелатні олігодієни є вуглеводневими аналогами простих і складних олігоєфірів і, як і останні, найчастіше використовуються для отримання ПУ. Вони мають специфічні властивості, займаючи певну нішу, яка не може бути заповнена іншими типами олігомерів. Їхня основна перевага така ж, як й інших рідких олігомерів, – можливість використання литтєвої технології [23].

У табл. 1.1 наводяться порівняльні характеристики ПУ, синтезованих на основі вуглеводневих олігомерів, простих і складних полієфірів.

Таблиця 1.1

Деякі властивості уретанових еластомерів різної природи [24]

Показники	Типи поліуретанів		
	Вуглеводневі	Поліетери	Поліестери
Густина енергії когезії, кал/см ³	55	90	140
Температура склування, °С	- 70	- 50	- 35
Діелектрична проникність	2,5-3,0	6-8	10-12
Тангенс кута діелектричних втрат	0,01	0,05	0,10
Питомий об'ємний опір, Ом · см	10 ¹⁴	10 ¹¹	-
Водопоглинання (24 год. при 20 °С), мас. %	0,2-0,5	3-5	5-10
Гідролітична стабільність при 100 °С (зниження міцності на 50%, доба)	50	20	3

Характерні риси олігомерних дієнів, а саме неполярність і висока гнучкість ланцюгів, обумовлюють практично важливі властивості матеріалів на їхній основі: високу морозостійкість, еластичність, діелектричні властивості, водостійкість, сумісність з каучуками загального призначення і типовими наповнювачами [7, 8, 10]. Слід зазначити, що гумова промисловість відзначається особливо великими енергетичними витратами і металоємністю обладнання, високою екологічною небезпекою і наявністю значної кількості відходів. Ось чому використання литтєвих технологій є дуже перспективним для розвитку гумової промисловості.

1.1.4. Синтез, властивості та застосування гідроксилвмісних олігодієнів. Отримання олігодієнів з різними функціональними групами описано в ряді оглядів, починаючи з огляду Френча [25], що охоплюють роботи до 1969 року. Сучасний стан питання висвітлено в оглядах [8, 11, 26, 27].

Для отримання олігодієнів придатні всі методи, які використовуються для в синтезі високомолекулярних каучуків, а також ряд спеціальних методів, призначених для обмеження довжини ланцюга полімеру. Це всі види полімеризації: радикальна, аніонна, катіонна, іонно-координаційна, полімеризація циклоолефінів з розкриттям циклу, метатезис, а також теломеризація і деструкція високомолекулярних каучуків [28]. При цьому можуть утворюватися олігомери як з функціональними групами, так і без них. Слід зауважити, що олігодієни містять подвійні зв'язки у ланках різної конфігурації, які визначають мікроструктуру каучуків. У полібутадієні вони знаходяться в 1,4-ланках, цис- і транс-, і в 1,2- (вінільних) ланках; в олігоізопрені додаються 3,4-ланки. Подвійні зв'язки зберігають активність у різних реакціях, прикладом чого є сірчана вулканізація, і послаблюють C-H зв'язок у сусідній метиленовій групі (α -гідроген). Вони також зберігають деяку здатність до (ко)полімеризації, що проявляється в утворенні гелю при отриманні синтетичного каучуку. Тому в строгому розумінні всі олігодієни є поліфункціональними. По подвійних зв'язках можна модифікувати олігодієни, вводючи різні функціональні групи.

Вибір методу отримання олігодієнів залежить від призначення олігомера. Іноді потрібні продукти без функціональних груп, які використовуються як добавки в каучуки і рослинні масла [29]. У цих композиціях у процесі перетворень беруть участь подвійні зв'язки. Для отримання таких олігомерів використовується іонно-координаційна полімеризація в нікелевій або титановій системах [30].

Широке практичне застосування знайшли лише радикальна і, меншою мірою, аніонна та іонно-координаційна полімеризації [31].

Для отримання якісних виробів або композицій потрібні РК з кінцевими функціональними групами, бажано з нерозгалуженим ланцюгом. Вимоги до телехелатних олігодієнів представлені в табл. 1.2.

Таблиця 1.2

Основні вимоги до телехелатних олігодієнів [32]

Властивість	Величина
Функціональність	$2,00 \pm 0,05$
Температура склування	$\leq - 60\text{ }^{\circ}\text{C}$
Мікроструктура	високий вміст 1,4-ланок, краще 1,4-цис-
В'язкість	$\leq 50\text{ Па}\cdot\text{с}$
Молекулярна маса	2000-5000
Молекулярно-масовий розподіл	вузький

1.1.5. Молекулярні параметри олігодієнів з кінцевими гідроксильними групами. Прогрес у дослідженні молекулярних характеристик олігодієнів, синтезованих з використанням ПВ (олігомери ОРД – олігомери радикальні дієнові) пов'язаний з розвитком хроматографічних методів аналізу [33-35]. ММР олігодієнів, отриманих методом радикальної полімеризації, залежить від ініціатора. Застосування азодинітрильних ініціаторів забезпечує формування ММР, близького до теоретичного (1,5) в процесах, де обрив ланцюга відбувається шляхом рекомбінації радикалів. Експериментально отримані значення ММР для цих ініціаторів становлять 1,4-1,55.

Методом гель-проникаючої хроматографії знайдено [34], що індекс полідисперсності дорівнює 1,16-1,29 для аніонного продукту (блок-кополімер ізопрену з бутадієном); 1,28-1,29 для продукту, отриманого з динітрильним ініціатором. Величина індексу полідисперсності олігомерів, синтезованих з активними в реакціях передачі ланцюга (гідро)пероксидними ініціаторами, значно перевищує теоретичне значення 1,5. Ініціювання полімеризації цими сполуками призводить до появи розгалужених молекул і значного розширення ММР, яке може сягати 5-8 при ступеню перетворення мономера 80 %. При синтезі РК способом аніонної полімеризації олігомери мають порівняно вузьке ММР. Зокрема, для гідроксилвмісних олігодієнів, отриманих у процесі регульованої літєвої полімеризації, характерні значення $\bar{M}_w / \bar{M}_n = 1,25-1,5$. При високих конверсіях ММР розширюється, тому що молекулярна маса олігомера безперервно змінюється в процесі полімеризації.

Олігомери, синтезовані з ПВ, мають набагато ширше ММР (1,75-1,85) порівняно з олігомерами, отриманими з азодинітрильними ініціаторами і продуктами аніонної полімеризації. В інших роботах для олігомерів Poly-bd різних марок та їхніх аналогів наводяться більш високі значення індексу полідисперсності: 1,8-2,3; 2,24; 2,5-2,8.

Найважливіше практичне значення для РЗО має розподіл за типами функціональності. У промислових олігомерах Poly-bd, отриманих при 115-120 °С, має місце підвищена функціональність – в середньому 2,2-2,4 [36]. Середня функціональність олігодієнів ОРД, синтезованих з азодинітрильними ініціаторами, дорівнює 1,89-1,93. Важливо відзначити [37-39], якщо в олігомері, отриманому на азодинітрильних ініціаторах, середня функціональність не змінюється з молекулярною масою, залишаючись близькою до 2, то в олігомері ОРД вона лінійно зростає з молекулярною масою, досягаючи значень 6-7 при молекулярній масі 16000.

Особливий інтерес становлять дані щодо функціональності олігобутадієну ОРД, синтезованих при різних температурах і конверсіях мономера, які наведені в табл. 1.3.

**Розподіл за функціональністю олігобутадієну з гідроксильними групами,
отриманого в розчині ізопропілового спирту [40]**

Конверсія мономера, %	Темпера- тура, °C	Вміст мономера (мол. %) з середньою функціональністю				Функціональність $\bar{f}_n$
		1	2	3	>3	
43-53	80	40,7	54,3	5,0	відс.	1,64
	110	11,2	73,6	11,9	3,3	2,07
15	100	16,3	78,0	5,7	відс.	1,89
53	100	20,5	62,6	15,0	1,9	1,98
82	100	11,5	65,4	12,5	10,6	2,22

Як видно з табл. 1.3, середня функціональність при температурі 80 °C значно нижча значення 2, а частка монофункціональних молекул становить 40 %. Середньочислова функціональність дорівнює лише 1,64. Цю величину не можна пояснити в рамках існуючої схеми ініціювання ПВ [18, с. 39]. При підвищенні конверсії і температури функціональність зростає за рахунок збільшення кількості три- і поліфункціональних молекул. Величина $\bar{f}_n$ зростає, але залишається близькою до 2. Лише при температурі 110 °C і конверсії мономера 82 % величини $\bar{f}_n$ помітно перевищують 2. Це свідчить про зростання впливу реакцій передачі ланцюга при високих конверсіях і температурах [41-43].

1.2. Радикальна полімеризація в синтезі олігодієнів

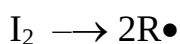
Радикальна полімеризація залишається основним способом синтезу полімерів, а це майже половина загального обсягу їхнього виробництва [31]. Радикальна полімеризація застосовується також при отриманні олігомерних дієнів, в які можуть бути введені кінцеві функціональні групи в одну стадію шляхом використання ініціаторів з потрібними функціональними групами. Труднощі регулювання і контролю за властивостями полімерних ланцюгів, що утворюються, а саме за молекулярною масою і молекулярно-масовим

розподілом, вирішуються шляхом живої/контрольованої радикальної полімеризації [44, 45]. Проте цей метод ще далекий від промислового втілення. Незважаючи на досягнення живої радикальної полімеризації, успішно розвивається радикальна полімеризація, заснована на традиційних принципах. Сьогодні відбувається активний пошук нових ініціаторів і процесів, що відповідатимуть сучасним вимогам економічності та екологічної безпеки у виробництві полімерів.

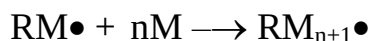
1.2.1. Основні поняття радикальної полімеризації – реакційна схема, кінетичні закономірності, порядки по мономеру та по ініціатору.

Радикальна полімеризація заснована на ініціюванні процесу росту ланцюга вільними радикалами, що утворюються при розкладі ініціаторів – спеціальних речовин зі зниженою міцністю зв'язку, які розкладаються при підвищенні температури з утворенням пари вільних радикалів. Класична схема ідеальної радикальної полімеризації [46-48], для якої розроблено детальний математичний апарат, складається з трьох стадій – ініціювання, росту ланцюга і обриву ланцюга:

ініціювання



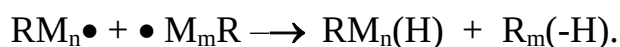
ріст ланцюга



обрив ланцюга шляхом рекомбінації



обрив ланцюга шляхом диспропорціонування



За цією схемою отримують математичні вирази для швидкості радикальної полімеризації:

$$V_p = -\frac{d[M]}{dt} = \frac{k_p}{k_t^{1/2}} w_i^{1/2} [M] = \left(\frac{2k_d f}{k_t} \right)^{1/2} k_p [M][I]^{0.5} = K[M][I]^{1/2},$$

де $K = (2k_d f)^{1/2} k_p k_t^{-1/2}$;

для швидкості ініціювання:

$$w_i = 2fk_d[I];$$

для довжини кінетичного ланцюга:

$$\nu = \frac{k_p}{2(fk_d k_t)^{1/2}} \cdot \frac{[M]}{[I]^{1/2}};$$

для середньочислового ступеня полімеризації:

$$\bar{P}_n = 2\nu/(1 + \lambda);$$

для середньочислової молекулярної маси:

$$\bar{M}_n = \bar{P}_n \cdot M_{mon}.$$

При полімеризації дієнів обрив ланцюга здійснюється тільки рекомбінацією:

$$\lambda = 0 \text{ і } \bar{P}_n = 2\nu$$

$$\bar{P}_n = \frac{k_p}{(fk_d k_t)^{1/2}} \cdot \frac{[M]}{[I]^{1/2}}.$$

Полідисперсність полімеру виражається формулою:

$$\frac{M_w}{M_n} = \frac{2+p}{2},$$

де

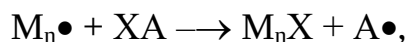
$$p = \frac{V_t}{V_p + V_t}.$$

Теоретичний індекс полідисперсності для полідієнів радикальної полімеризації дорівнює 1,5.

У цих формулах $[M]$ – концентрація мономера; $[I]$ – концентрація ініціатора; w_i – швидкість ініціювання; $k_d, k_i = fk_d, k_p, k_t$ – константи швидкості реакцій відповідно розкладу ініціатора, ініціювання, росту ланцюга і обриву

ланцюга; f – ефективність ініціювання, яка вказує на частку первинних радикалів ініціатора, що ініціюють полімеризацію; λ – частка реакції диспропорціонування при обриві ланцюга; M_w і M_n – середньомасова і середньочислова молекулярні маси; M_{mon} – молекулярна маса мономера; V_t – швидкість обриву ланцюга

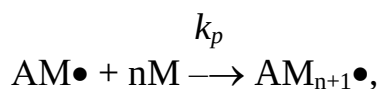
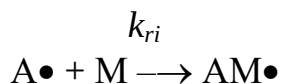
Пізніше була додана ще одна стадія, а саме передачі ланцюга. Необхідність її запровадження була викликана тим, що макрорадикали (або первинні радикали) не тільки приєднують мономер, але й атакують інші компоненти полімеризаційної системи з відривом атома або групи атомів, перетворюючись у неактивний полімер. Це можуть бути спеціальні речовини (агенти передачі ланцюга) або мономер, ініціатор, розчинник. При високих конверсіях мономера об'єктом атаки можуть стати молекули полімера (олігомера). Утворені вторинні радикали можуть ініціювати нові ланцюги, рекомбінувати або реагувати з розчинником. У загальному вигляді реакцію передачі ланцюга можна представити таким чином:



де: $M_n\bullet$ – макрорадикал; XA – речовина, від якої відривається атом; X – атом, який переноситься на полімер. Швидкість цієї реакції визначається формулою:

$$V_{tr} = k_{tr} \cdot [M_n\bullet][XA].$$

Новий радикал може повторно ініціювати полімеризацію з утворенням нової макромолекули:



де: k_{tr} – константа швидкості передачі ланцюга; k_{ri} – константа реініціювання; k_p – константа швидкості росту ланцюга.

Відповідно до класичної трьохстадійної схеми (ініціювання - ріст ланцюга - обрив ланцюга) порядок реакції полімеризації по мономеру дорівнює 1, по ініціатору 0,5. У реальному процесі радикальної полімеризації

спостерігаються відхилення від наведених залежностей, іноді дуже значні. У загальному випадку швидкість радикальної полімеризації представляється формулою:

$$V = K_p [M]^n [I]^m.$$

Величини порядків реакції полімеризації по мономеру та по ініціатору дають важливу інформацію про процес полімеризації [49]. Схема, запропонована на самому початку теоретичного обґрунтування процесу, отримала назву ідеальної радикальної полімеризації. Така полімеризація є скоріше винятком, ніж правилом. Згодом виявилось, що порядки як по мономеру, так і по ініціатору можуть істотно відрізнятися від ідеальних величин. Відхилення порядків є чіткою вказівкою на відхилення механізму полімеризації від класичного трьохстадійного. Одним з показових прикладів є порядок по мономеру (1,5), який вказує на комплексоутворення мономера та ініціатора при генеруванні первинних радикалів [47, с. 168]. Найбільш повне дослідження порядків при радикальній полімеризації проведено Смітом [49]. Він вказав на приблизність основних передумов ідеальної полімеризації. У реальних процесах важливу роль відіграють такі фактори: реакції передачі ланцюга на мономер, ініціатор, розчинник, полімер, реакції обриву ланцюга первинними радикалами, вибіркова сольватація розчинником мономера і полімеру, дифузний контроль обриву, комплексоутворення в системі тощо.

Основна причина відхилень від ідеальності полягає в комплексоутворенні між компонентами полімеризаційної системи, які ніколи не бувають інертними один до одного і виявляють міжмолекулярну взаємодію, що часто вирішальним чином визначає кінетику та енергетику процесу.

У згаданій роботі Сміта міститься таблиця величин порядків, де в залежності від різних факторів порядок по мономеру може становити від (-1,0) до > 1 , а по ініціатору від (-0,5) до 1,0. Слід враховувати, що часто можуть накладатися кілька факторів. Навіть добре досліджені радикали з низькою активністю в реакціях передачі з азоініціаторів іноді мають порядок по ініціатору, який відхиляється від 0,5 [50, 51].

Дані щодо порядків реакції полімеризації ПВ як ініціатора обмежені та вельми суперечливі. Нечисленні дослідження з використанням ПВ, вказують на значну залежність порядків по мономеру та по ініціатору від складу полімеризаційної системи. Спірін і Грищенко [52] знайшли, що олігомеризація ізопрену в метиловому спирті при 90 °С має порядок по мономеру 1,0 або 1,2, а по ініціатору 0,5 і підвищується до 0,6 при зниженні температури [53]. Піназзі зі співр. [54] встановили, що в розчині метилового спирту при 120 °С порядок по бутадієну дорівнює 1,7. Така ж величина порядку по мономеру (1,67) отримана в [55] при полімеризації акрилонітрилу з ініціювальною системою ПВ-азотиста кислота. При фотополімеризації ізопрену [56] знайдено порядки 0,94 по мономеру і 0,43 по ініціатору ПВ відповідно, що досить близькі до величин, які вимагає теорія ідеальної радикальної полімеризації. Слід зазначити, що при УФ-опроміненні молекула ПВ розкладається на два гідроксильні радикали при кімнатній температурі на відміну від термічного розкладу в присутності спиртів. Нанді і Паліт [57] виконали дослідження з полімеризації метилметакрилату (ММА) під дією ПВ у розчинах толуолу, етилацетату і метилетилкетону. Вони встановили, що порядок по ініціатору ПВ у всіх трьох розчинниках становить 0,5, а по мономеру дорівнює 1 у двох перших розчинниках і 0,5 – в останньому. Швидкості ініціювання в цих розчинниках відрізнялися в кілька разів, зростаючи зі збільшенням полярності розчинника. Гхош зі співр. [58] вивчили фотополімеризацію ММА в присутності ПВ у 13 різних розчинниках і знайшли порядок по мономеру від 1,0 у діоксані до 2,7 у бензолі. У цьому випадку не відмічена чітка кореляція з полярністю розчинника. Порядок по ініціатору ПВ у масі мономера становив 0,5, але падав до 0,34 при добавці 10 об. % бензолу і до 0 при добавці 30 об. % бензолу. З цих даних видно, що дія ПВ в органічних розчинниках не підлягає закономірностям звичайних радикальних ініціаторів і значно залежить від умов полімеризації та обраного розчинника.

Останнім часом надійно встановлена залежність констант швидкостей елементарних реакцій полімеризації від довжини ланцюга, розчинника і

концентрації мономера, які раніше вважалися незалежними від цих параметрів [59].

При полімеризації з метою отримання олігомерів використовується висока концентрація ініціатора. Це призводить до ряду специфічних особливостей: інтенсифікації реакцій передачі ланцюга, обриву ланцюга первинними радикалами, рекомбінації з первинними радикалами тощо [60]. В ідеальному випадку радикальна полімеризація при отриманні олігомерів описується тими ж рівняннями, що і при синтезі високомолекулярних полімерів. З огляду на наведені факти впливає, що для якісних біфункціональних олігомерів мають бути виконані такі умови: 1) ініціатор повинен мати функціональні групи і біс-структуру; 2) обрив ланцюга має відбуватися тільки шляхом рекомбінації; 3) побічні реакції, найважливішою з яких є передача ланцюга на компоненти системи, мають бути відсутні.

На практиці всіх цих умов дотриматися важко, хоч за певних умов і з певними ініціаторами, зокрема, азоініціаторами, вдається синтезувати олігомери з функціональністю близькою до 2. Основною проблемою є протікання реакцій передачі ланцюга як макрорадикалами з утворенням нефункціонального кінця ланцюга, так і первинними радикалами ініціатора з утворенням нового полімерного радикала [18], який призводить до розгалуження макромолекули.

У монографії [18] розглядається схема радикальної олігомеризації дієнів, що складається з 18 рівнянь при використанні ініціаторів з двома функціональними групами. Вона охоплює всі реакції, які приводять до утворення не-, моно-, бі- і трифункціональних молекул. Схема включає розклад ініціатора та ініціювання полімеризації первинними радикалами з функціональними групами, а також рекомбінацію макрорадикалів між собою і з первинними радикалами (6 рівнянь). Решта 12 рівнянь описують шляхи утворення функціонально-дефектних макромолекул: за рахунок передачі ланцюга на розчинник і на біфункціональні молекули олігомера з утворенням центру розгалуження; рекомбінації бі- і монофункціональних молекул;

реініціювання нефункціональними радикалами розчинника та їхньої рекомбінації. Реакції передачі ланцюга при полімеризації бутадієну в розчинах спиртів під дією ПВ проаналізовані в роботі [61] з урахуванням ентальпій усіх реакцій. Ці результати будуть обговорені в розділі 5.1.6.

1.2.2. Розчинник у радикальній полімеризації. Роль розчинника як активного компонента в органічній хімії [62] і в радикальній полімеризації [22, 63] добре відома. Спочатку вона зводилася лише до передачі ланцюга на розчинник, але з накопиченням нових знань виявився значно глибший вплив розчинника на процес полімеризації. Останні літературні джерела свідчать, що розчинник може виступати як повноцінний агент у фізико-хімічних взаємодіях на різних стадіях радикальної полімеризації.

З огляду на особливо значну роль розчинника в реакціях полімеризації перелічимо основні фактори його впливу на різні стадії процесу, які детально викладені в наведених нижче літературних джерелах:

- на стадії ініціювання – вплив на швидкість розкладу ініціатора і вихід радикалів з клітки («клітинний ефект»), що проявляється у величині ефективності ініціювання [63, 64];
- на стадії росту ланцюга – вибіркова сольватація макрорадикала і полімеру мономером і розчинником. Вибіркова сольватація макрорадикалів особливо важлива при кополімеризації [65];
- на стадії росту ланцюга – передача ланцюга на розчинник макрорадикалами і первинними радикалами ініціатора. При олігомеризації останній фактор відіграє важливу роль у зв'язку з високою початковою концентрацією ініціатора [66];
- на стадії обриву ланцюга – утруднення обриву внаслідок згортання макрорадикалів у «поганому» розчиннику [67];
- на всіх стадіях процесу – в'язкість розчинника. Всі стадії полімеризації є дифузійно контрольованими, тому (у загальному випадку) зростання в'язкості уповільнює реакції ініціювання, росту і обриву ланцюга [68, 69];

- вплив розчинника на електронну густину подвійного зв'язку, що, в свою чергу, визначає взаємодію подвійного зв'язку з макрорадикалами. Як вважається у [70], чим більша кислотність розчинник, тим сильніше він сольватує подвійний зв'язок, знижуючи його електронну густину і підвищуючи швидкість реакції;
- утворення мікрообластей при використанні дифільних мономерів, що особливо характерно для полімеризації у водних розчинах, коли можливе утворення міцел [71];
- структурування розчинників, здатних до утворення водневих зв'язків, з можливістю комплексоутворення [72];
- утворення комплексів розчинника з мономером та іншими компонентами полімеризаційної системи [73].

Загалом вплив розчинника на полімеризацію можна розглядати через його здатність змінювати електронну густину на подвійному зв'язку шляхом участі в комплексах різного типу, головним чином через водневий зв'язок [22].

Вплив розчинників у хімічних процесах успішно описується з позицій їхньої полярності [74]. Для кількісної характеристики полярності запропоновані численні емпіричні шкали. Однак вони мають обмежене застосування і не є універсальними. Для оцінки впливу розчинників на швидкості та рівноваги хімічних реакцій у даний час найбільш плідною є обробка експериментальних даних методом багатопараметрової кореляції на основі принципу лінійності вільних енергій (ЛВЕ) [75-79]. Відповідно до цього принципу загальна зміна вільної енергії в системі визначається як сума окремих взаємонезалежних енергетичних ефектів, обумовлених окремими параметрами розчинника:

$$\Delta G = \Sigma \Delta g_i. \quad (1.1)$$

У літературних джерелах наводиться ряд таких рівнянь і використаних у них шкал характеристики розчинників. Часто застосовується розширене шестипараметрове лінійне рівняння типу Пальма [77], ефективність якого доведена як в області хімічної кінетики, так і для узагальнення впливу властивостей рідкого середовища на ряд інших рівноважних фізико-хімічних

процесів, таких, як розподіл речовин між двома фазами, розчинність, набухання полімерів тощо. Це рівняння встановлює залежність між характеристикою процесу і параметрами розчинників: полярністю і поляризуємістю, основністю та електрофільністю, параметром розчинності та мольним об'ємом розчинника.

1.2.3. Комплексоутворення в радикальній полімеризації.

Усвідомлення важливої ролі міжмолекулярних взаємодій привело до виникнення супрамолекулярної хімії [80], яка вивчає утворення довгоживучих комплексів окремих молекул – супрамолекул. У загальному випадку реакцію субстрату S з реагентом R у середовищі M через активований комплекс з утворенням продукту(ів) P слід представляти рівнянням:



Разом з неспецифічними впливами розчинників важливу роль відіграють специфічні взаємодії, що приводять до утворення комплексів, в яких змінюється реакційна здатність навіх в системі частинок. Це утворення водневих зв'язків, донорно-акцепторний зв'язок по електронній парі, гідрофобні взаємодії тощо. Природа таких комплексів визначається електронними взаємодіями частинок у розчині [81-83]. Комплексоутворення (КУ) частинок супроводжується частковим перекриванням електронних оболонок партнерів, яке змінює їхню реакційну здатність у комплексі. Загалом механізм КУ полягає у зміні енергії супряження та у додатковій поляризації мономера і радикала при зв'язуванні їх у комплекс [73].

Утворення комплексів між компонентами системи не відображається в класичній схемі радикальної полімеризації. Проте при розгляді механізмів елементарних стадій завжди віддавалася належна увага КУ, що закладено в самому терміні «комплексно-радикальна полімеризація» [63]. Про важливість цього розділу радикальної полімеризації говорить той факт, що виникнення живої або контрольованої радикальної полімеризації [45] зобов'язане прогресом саме в області вивчення комплексів між зростаючими макрорадикалами і деякими агентами, що оборотно і контрольовано взаємодіють з ними.

Сьогодні вважається, що КУ супроводжує більшість реакцій, які протікають у рідкому середовищі. В радикальній полімеризації утворення комплексів проявляється на кожній стадії процесу [73, 83] при взаємодії компонентів системи (мономера, ініціатора і розчинника) і впливає певним чином, іноді вирішально, на весь хід полімеризації.

Прояв КУ дуже різноманітний і має універсальний характер. Воно проявляється у вигляді електростатичних, кислотно-основних, дипольних взаємодій або водневих зв'язків, π -комплексів між макрорадикалом і мономером з одного боку, макрорадикалом і розчинником з іншого, донорно-акцепторної взаємодії з утворенням комплексу з переносом заряду, який приводить до утворення кополімеру, що чергується, тощо.

Ініціювання полімеризації в розчині первинними радикалами відбувається в умовах клітинного ефекту [84]. Елементарний акт течії рідкої фази становить приблизно 10^{-5} с, що перевищує час існування асоціатів мономерів (10^{-5} - 10^{-6} с), тому рідини в полімеризаційній системі поведуться як неасоційовані. Радикал же виходить з клітки за 10^{-10} - 10^{-7} с, тобто завжди в умовах асоційованої рідини. Ініціатор входить у такі асоціати, а вихід його радикалів залежить від ступеня асоціації мономера [84].

Широко відомі факти ініціювання окислювально-відновними системами, як, наприклад, комплексами гідропероксид-сіль металу в нижчому ступеню окиснення або комплексами пероксид-амін [47, с. 223]. Явища асоціації та самоасоціації (гідро)пероксидних ініціаторів визначають механізм розкладу ініціатора [84]. Однією з перших робіт, де доведено взаємодію ініціатора з подвійним зв'язком мономера, була робота Денисових [85]. З використанням кінетичних даних і термохімічних розрахунків автори показали, що при полімеризації стиролу під дією гідропероксиду трет-бутилу в розчині гексану первинні ініціювальні радикали утворюються шляхом приєднання гідроксильної групи гідропероксиду до подвійного зв'язку стиролу, а не відриву атома гідрогену, як раніше припускалося. Їхні розрахунки також виключили прямий гомолітичний розклад ініціатора.

Показовим прикладом ролі КУ в полімеризації є робота [86], в якій вивчався розклад пероксидіантарної кислоти в різних розчинниках. Розклад протікає за першим порядком і сповільнюється в ряду тетрагідрофуран (ТГФ) → диметилформамід (ДМФА) → ацетон. Однак при введенні в систему бутадієну швидкість розкладу в ТГФ зменшується, а в ацетоні зростає. Це явище автори пояснюють існуванням у середовищі електронодонорних розчинників взаємодії донорно-акцепторного типу між розчинником і пероксидним зв'язком пероксидіантарної кислоти. При добавці в систему бутадієну він починає конкурувати з розчинниками за пероксидний зв'язок. Міцність комплексу, утвореного пероксидним зв'язком з ТГФ, вища, а з ацетоном нижча, ніж міцність комплексу, утвореного пероксидом з π -електоронами бутадієну. Тому в першому випадку розклад сповільнюється, а в другому прискорюється. Розклад комплексу в ацетоні йде швидше, ніж розклад вільної кислоти.

Дослідження Тобольського [87] показало, що гіперіз знаходиться у вигляді димера, утвореного водневими зв'язками між двома молекулами, якщо він є в розчинах малополярного бензолу, тетрахлорметану (ТХМ) або циклогексану. Ініціювання в цих розчинниках здійснюється при генеруванні первинних радикалів при розкладі самого гіперізу, а порядок по мономеру дорівнює 1. Енергія активації при цьому знижується до 63-105 кДж/моль. У розчинах же бензилового спирту, диметиланіліну і піридину гіперіз утворює водневі зв'язки з цими розчинниками і генерує радикали шляхом розкладу таких комплексів. Порядок по мономеру в такому випадку дорівнює 1,5 або трохи вищий. У цій же роботі встановлено, що первинні радикали можуть генеруватися і при розкладі комплексів мономера з ініціатором.

Також слід зазначити неординарні явища, пов'язані з асоціацією молекул мономерів, які описані в роботах Корольова зі співр. [88, 89] при полімеризації (мет)акрилатів. Автори виявили сильні ефекти при міцелоутворенні у сумішах двох мономерів, а також при зміні ступеня їхньої асоціації.

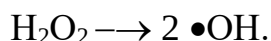
1.2.4. Пероксид водню як ініціатор радикальної полімеризації. Увагу дослідників у різних областях хімічної науки і техніки ПВ привертає завдяки високій хімічній активності, легкості регулювання реакційної здатності складом реакційного середовища, а також низькою вартістю та екологічною безпекою (розкладається з виділенням води й кисню) [13]. Ці властивості ПВ вельми привабливі з точки зору сучасних вимог до хімічної технології [90, 91]. Завдяки цим якостям ПВ перспективний і в хімії полімерів [13], у першу чергу як ініціатор радикальної полімеризації. Він може замінити більш дорогі і небезпечні пероксиди і гідропероксиди. Його важливою перевагою також є здатність введення гідроксильних груп у полімерний ланцюг, тому він використовується для отримання гідроксилвмісних полімерів та олігомерів [7, 8]. Саме таким шляхом отримують у промисловості олігодієни з кінцевими гідроксильними групами, які вивчаються в дисертаційній роботі.

Використання ПВ як ініціатора радикальної полімеризації відоме в патентній літературі з середини 40-х років ХХ століття. Систематичні дослідження ПВ як ініціатора у полімеризації розпочаті Баксендейлом зі співр. ще у 1946 р. Вони полімеризували ММА в суміші ПВ і сірчанокислого феруму (II), яка відома як реактив Фентона, що легко генерує гідроксильні радикали. У цій роботі вперше було встановлено, що ПВ вводить у полімер кінцеві гідроксильні групи. Згодом ПВ був використаний і для полімеризації водонерозчинних мономерів, зокрема, дієнів [9-13]. Застосування неорганічних солей як активаторів розкладу ПВ у цих середовищах утруднене, проте було знайдено ряд органічних активаторів різних класів [92]. При полімеризації дієнів кращими активаторами виявилися нижчі аліфатичні спирти. Зараз полімеризація в спиртах, рідше в кетонах, є основним промисловим способом отримання гідроксилвмісних олігодієнів.

Перш за все треба відзначити такий напрямок використання ПВ у хімії полімерів як введення пероксидного фрагмента О-О при отриманні ініціаторів радикальної полімеризації – пероксидів і гідропероксидів [93]. Структурно гідропероксиди і пероксиди є моно- і дизаміщеними похідними ПВ, замісники в

яких визначають міцність зв'язку О-О. Пероксидний зв'язок у таких ініціаторах на 50-84 кДж/моль менш міцний, ніж у ПВ, що робить можливим використання їх як джерела радикалів при прийнятних температурах полімеризації (до 150 °С). Однак вміст активного кисню в цих речовинах набагато нижчий, ніж у ПВ, а небезпека поводження з ними висока. Тому досить актуальним є застосування ПВ як ініціатора радикальної полімеризації за рахунок активування його молекули для зниження міцності пероксидного зв'язку. Цього можна досягти різними шляхами завдяки високій чутливості зв'язку О-О до впливів багатьох агентів, особливо здатних до утворення водневого зв'язку [94].

Вважається цілком очевидним, що гідроксильні радикали, які ініціюють полімеризацію і вводять таким чином у полімер гідроксильні групи, утворюються за реакцією гомолізу молекули ПВ при нагріванні:



Ця реакція покладена в основу низки кінетичних схем полімеризації. Однак неможливість термічного розкладу ПВ на радикали неодноразово підкреслювалася дослідниками, які з ним працюють. Так, у монографії [95, с. 18] зазначається: «... енергія активації термічного саморозкладу молекули H_2O_2 , яка має високі енергії дисоціації зв'язків ($D_{\text{H-OOH}} = 369,51$ кДж/моль; $D_{\text{HO-OH}} = 187,26$ кДж/моль) має перевищувати 200 кДж/моль. Звідси випливає, що термічний розклад молекули H_2O_2 має відбуватися при температурах, які неможливо досягти ні для безводного пероксиду водню, ні в разі його водного розчину». Ця обставина відзначається також Уоллінгом [96, с. 402]: «Оскільки D (ОН-ОН) у газовій фазі становить 54 ккал, утворення радикалів представляє псевдомономолекулярний процес, в якому яким-небудь чином бере участь розчинник». Тим більше неможливий термічний розклад ПВ з утворенням пергідроксильного радикала:



Хімічні реакції за участю ПВ, що генерують гідроксильні радикали, можуть протікати тільки у присутності активаторів. При окисненні органічних

речовин найчастіше використовують реактив Фентона. Реакція Фентона має вигляд:



Якщо гідроксильні радикали не використовуються повністю в реакціях окиснення субстрату, то відбувається індукований розклад ПВ з виділенням окисену, який має місце при саморозкладі ПВ, що каталізується домішками. Складна послідовність реакцій, коли ПВ розкладається за ланцюговим механізмом, отримала назву схеми Хабера-Вейсса. Докладний огляд реакцій ПВ у водних та органічних середовищах можна знайти в монографії [97].

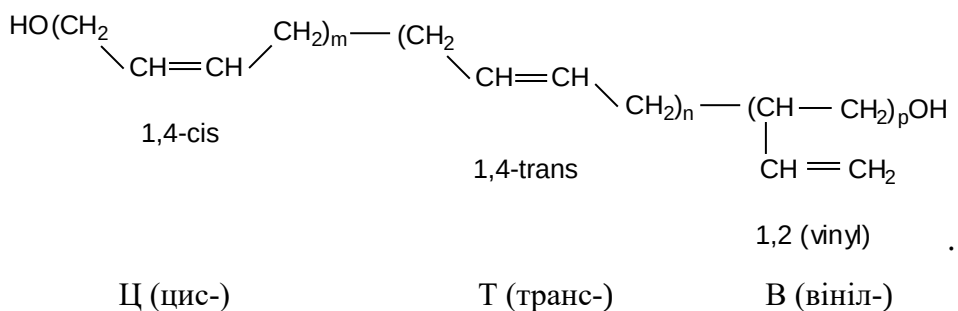
ПВ надзвичайно схильний до утворення водневих зв'язків завдяки наявності двох атомів кисню – донорів електронів, і двох протонів. Кислотність ПВ ($\text{pK}_a = 11,65$) вища за кислотність води, тому протон ПВ більш активний у взаємодії з парою електронів речовини-донора. Це дозволяє отримувати стійкі тверді комплекси ПВ, наприклад, із сечовиною [98] або у вигляді гелю з полівінілпіролідом [99]. Усі компоненти системи дієн-ПВ-спирт мають здатність до утворення комплексів, у першу чергу водневого зв'язку. Це означає, що така система буде сильно структурована, а наявність асоціатів різного типу буде мати значний вплив на процес полімеризації, включаючи стадію ініціювання.

Нижчі аліфатичні спирти і кетони є взаємними розчинниками для неполярних дієнових вуглеводнів і водного розчину ПВ. Енергія активації розкладу ПВ у системі дієн-ПВ-спирт становить приблизно 105 кДж/моль [53], тобто вдвічі нижча за енергію пероксидного зв'язку в ПВ. Це свідчить про те, що в цій системі має місце активація розкладу ПВ. Вперше обговорення проблеми ініціювання полімеризації дієнів під дією ПВ започаткували Спірін і Грищенко [100, 101]. Автори припустили утворення комплексу ПВ з ІПС і загалом з будь-яким розчинником, що містить гетероатом з неподіленою парою електронів або π -зв'язками. Зазначені розчинники є донорами електронів по відношенню до атома гідрогену ПВ. У такому комплексі енергія активації розриву пероксидного зв'язку зменшується вдвічі, уможливлюючи процес ініціювання при

Інші запропоновані схеми розкладу комплексів ПВ з розчинниками, які обговорюються в розділі 5, також не узгоджуються з експериментальними даними [102, 103]. Отже механізм розкладу ПВ у досліджуваний полімеризаційній системі залишався досі нез'ясованим.

Реакційна здатність гідроксильних груп в олігодієнах визначає як кінетичні параметри реакцій тверднення, так і властивості кінцевих матеріалів. Рядом з цим дослідження природи гідроксильних груп дає інформацію про механізми ініціювання, а також механізми реакцій передачі і обриву ланцюга. Саме наявність гідроксильних груп спиртових гідроксилвмісних фрагментів в олігомерах змусила переглянути прийняту сьогодні схему синтезу олігодієнів ОРД, яка базується на гомолітичному розпаді ПВ з утворенням двох гідроксильних радикалів.

Гідроксилвмісні олігодієни ОРД, які синтезують радикальною полімеризацією в розчинах спиртів під дією ПВ, відрізняються від інших олігодієнів різною структурою ланок з гідроксильними групами [104, 105]. Це викликано як мікроструктурою ланок: 1,4-цис-, 1,4-транс-, 1,2- (вінільних) і 3,4- (ізопропенільних в олігоізопрені), до яких приєднуються ініціювальні радикали, так і можливістю обриву ланок первинними радикалами або передачею ланцюга на ПВ:



Для олігобутадієнових каучуків, як і для високомолекулярних аналогів, отриманих радикальною полімеризацією, мольне відношення 1,4-цис,

1,4-транс і 1,2- ланок, розподілених у ланцюзі статистично, становить [32] приблизно 15-20: 60: 20-25 %.

Гідроксильний радикал дуже активний у реакціях передачі ланцюга, а також може приєднуватися до подвійного зв'язку олігодієнів. Треба зазначити, що не всі можливості утворення гідроксильних груп реалізуються в кожному конкретному процесі. Деякі гідроксильні групи присутні у таких малих кількостях, що їх неможливо визначити, і тому вони не впливають на структуру кінцевих продуктів. Проте інформація про основні типи гідроксильних груп в олігодієнах вкрай важлива як в теоретичному, так і в прикладному аспектах.

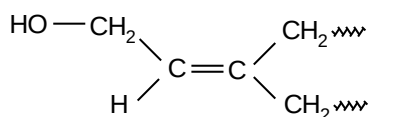
Визначенню гідроксильних груп в олігодієнах ОРД присвячено значну кількість робіт, виконаних різними методами [106]. Проте повна ясність у цьому питанні досі не досягнута. Насамперед, залишаються розбіжності у віднесенні сигналів ЯМР гідроксилвмісних ланок. Константи швидкості гідроксильних груп у реакції уретаноутворення отримані в різних умовах, тому їх важко порівнювати. Через це проблема диференціації та ідентифікації гідроксильних груп в олігодієнах досі залишається актуальною.

1.3.1. ІЧ- і ЯМР-спектроскопія гідроксильних груп в олігодієнах. Метод ІЧ-спектроскопії олігомерів ГОД використовувався в багатьох роботах [107-110]. У масі та в розчинах поглинання гідроксильних груп в області валентних коливань групи О-Н проявляється у вигляді широкого горба 3200-3650 см^{-1} , обумовленого накладенням поглинання різних комплексно-зв'язаних гідроксильних груп. Розрізняють вільні гідроксильні групи (смука 3600-3650 см^{-1}), димери (3520 см^{-1}), тримери і тетрамери (3200-3550 см^{-1}) [111, 112], які іноді називають полімерними комплексами [113], комплекси гідроксильних груп з подвійними зв'язками в ланцюзі (3585-3595 см^{-1}) і з уретановими групами [114, 115]. Тігер [72] вводить уявлення про «мерехтливі» псевдополімерні комплекси спиртів, що представляють аналоги полімерних клубків, які з'єднані не ковалентними, а водневими зв'язками. Поглинання гідроксильних груп також має місце в області 1000-1210 см^{-1} . Первинні гідроксильні групи поглинають при 1000-1075 см^{-1} , вторинні – при

1000-1125 cm^{-1} , третинні – при 1100-1210 cm^{-1} [213, с. 270]. Проте незначна інтенсивність поглинання, сильний вплив оточення і близькість частот поглинання інших оксигенвмісних груп перешкоджають використанню цих смуг для кількісного аналізу.

У сумішах з оксигенвмісними розчинниками гідроксильні групи олігомерів утворюють міцні комплекси. Так, для кількісних визначень пропонують користуватися поглинанням комплексу з ТГФ (3450 cm^{-1} [116] або 3470 cm^{-1} [117]). Велика розмаїтість гідроксильних груп в олігомерах ОРД та сильний вплив вологості ускладнюють калібрування по відомих зразках та їхнє визначення. Ось чому метод ІЧ-спектроскопії мало придатний для кількісної диференціації гідроксильних груп в олігомерах ОРД.

З цієї метою як більш зручний використовують метод ЯМР. У результаті досліджень ^1H , ^{13}C і ^{19}F спектрів була встановлена [118] наявність в олігомері декількох типів гідроксильних груп. Фам [119] запропонував своє віднесення піків спектрів ЯМР. Структурам С і Т, тобто зсувам в 1,4-ланках (цис- і транс-), він приписав один і той же сигнал (63,2 ppm в спектрі ^{13}C). Зсуву, віднесеному в роботі [118] до 1,4-цис (58,1 ppm), він приписав структуру G, яка є коротким відгалуженням в основному ланцюзі:



G

Подальше дослідження цього питання призвело до суперечливих висновків. Бреслер зі співр. [120] піддали критиці зазначене віднесення, підтримавши віднесення зсувів, запропоноване в роботі [119]. Пізніше більшість дослідників підтвердила точку зору Бреслер, однак деякі дослідники дотримуються віднесення Фама і з цих позицій трактують результати твердження ОРД.

У серії робіт, виконаних Віларом зі співр. [121-123], встановлена присутність в олігодієнах гідроксильних груп, введених фрагментами спиртів – метилового, етилового, ізопропілового. Це особливо помітно при синтезі

олігомерів низької молекулярної маси. Так, при фотополімеризації бутадієну в розчині етанолу [122] у складі олігомера знайдено 35,0 % вторинних гідроксильних груп в кінцевому фрагменті $\sim\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$ і 7,1 % в кінцевому фрагменті $\sim\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (тут і далі зазначена частка гідроксильних груп від їхнього загального вмісту в олігомері.) У той же час в роботі [124] виявлені тільки первинні гідроксильні групи. В [121] показано, що третинні гідроксильні групи в помітних кількостях присутні в комерційних олігобутадієнах R45M (6,6%) і R45HT (4,6%), отриманих у розчині ІПС. У низькомолекулярному продукті R20LM вміст третинних гідроксильних груп становить вже 13,7% [123]. У комерційних продуктах Liquiflex P і Liquiflex H знайдені вторинні гідроксильні групи, що вводяться етиловим спиртом (3,1% і 2,0% відповідно), а в спеціально синтезованих у розчині етилового спирту низькомолекулярних олігобутадієнах знайдено 4,7% вторинних гідроксильних груп $\sim\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$. При використанні метилового спирту виявлено 12,4% первинних гідроксильних груп $\sim\text{CH}_2\text{OH}$.

У цьому контексті слід відзначити більш ранню роботу Бреслер зі співр. [125], де було доведено наявність в олігобутадієні фрагментів етилового спирту з вторинними гідроксильними групами. Їхня частка дорівнювала 22 % від загального вмісту гідроксильних груп.

У роботах [119, 124, 125] також встановлено, що кінцеві структури з гідроксильними групами збагачені вінільними ланками (31-33 %) порівняно із вмістом їх в основному ланцюзі (21-22 %). Це вказує на полегшення ініціювання з утворенням вінільної структури відносно її утворення в процесі росту ланцюга. Кінцеві групи алільного типу становили лише 45% [126].

Як видно з наведених посилань, існують значні розбіжності як у віднесенні сигналів ЯМР, так і в кількісному вмісті в олігомерах гідроксильних груп різних типів. Для отримання повної інформації про гідроксильні групи в олігодієнах потрібен комплексний підхід з використанням як фізичних, так і хімічних методів, а також дослідження широкого ряду зразків, синтезованих у розчинниках різних класів.

1.3.2. Гідроксильні групи олігодієнів у реакції ацетилювання. Для отримання додаткової інформації про гідроксильні групи олігомерів може бути використаний метод кінетичного ацетилювання (МКА) [127, с. 625]. Цей метод, спочатку запропонований Сіггіа і Ханна [128] для аналізу сумішей спиртів, для диференціації гідроксильних груп в олігомерах розглянуто в роботі [129]. У роботі, присвяченій аналізу гідроксильних груп поліпропіленгліколів (ППГ), експериментально показано, що всі без винятку зразки містять гідроксильні групи різних типів.

Метод МКА вельми чутливий і дозволяє надійно диференціювати ізомерні низькомолекулярні спирти. У полімерах (олігомерах) він дає хороші результати в тому випадку, коли аналізований продукт містить тільки два типи гідроксильних груп, а вміст менш активних груп не перевищує 30 мол. %. Метод використовується досить рідко при дослідженні полімерів, проте в ряді випадків він дозволяє отримати важливі результати. Аналіз гідроксилвмісних поліетилен-пропіленадипінатів показав, що поліестери містять від 2 % до 20 % вторинних гідроксильних груп, які зосереджені в основному в низькомолекулярних фракціях. Зразки з більш низькою середньою функціональністю мали і більш низький вміст вторинних гідроксильних груп [130]. Аналіз олігомерів оксиду пропілену, отриманих аніонною і катіонною полімеризацією, показав різницю у розподілі первинних і вторинних гідроксильних груп в обох зразках, що дозволило кваліфіковано оцінити механізми полімеризації [131]. Ацилювання гідроксильних груп поліетиленгліколю (ПЕГ) бромистим бензоїлом [132] дозволило визначити реакційну здатність гідроксильних груп у Н-комплексах різного типу. Ацетилювання гідроксильних груп у модифікованих меркаптоетанолом і пероксидом водню олігоізопренах дало можливість встановити розташування гідроксильних груп в обох випадках [133].

1.3.3. Гідроксильні групи олігодієнів у реакції уретаноутворення (РУУ). Отримання ПУ є основною областю використання ГОД, тому реакційну здатність гідроксильних груп в РУУ важливо знати як в теоретичному, так і в

практичному відношенні. Дослідженню цієї реакції присвячено значну кількість робіт, проте відомості щодо реакційної здатності різних ГОД мають фрагментарний характер і практично не підлягають порівняльному аналізу.

Перебіг РУУ характеризується рядом специфічних особливостей [134-136]:

- залежністю константи швидкості від початкової концентрації гідроксильних груп
- сильним впливом полярності розчинника на швидкість реакції
- відхиленням експериментальних даних від прямолінійної залежності в координатах рівняння другого порядку
- наявністю автокаталізу (автоінгібірування)
- молекулярною організацією реагентів та її зміною в ході реакції
- наявністю побічних реакцій
- асоціацією гідроксильних груп у реакційному середовищі між собою та з іншими (уретановими, сечовинними) групами.

Усі ці особливості чітко проявляються в РУУ за участю гідроксилвмісних олігодієнів. Константи швидкості, отримані в численних роботах, є ефективними, а не істинними величинами, що ускладнює їхнє порівняння та ідентифікацію гідроксильних груп [137]. Це обмеження особливо притаманне олігомеру ОРД, який містить різні типи гідроксильних груп.

Вуглеводнева природа олігодієнів значною мірою визначає їхню реакційну здатність. У неполярних розчинниках і в масі цих олігомерів при досягненні певної концентрації гідроксильних груп утворюються кластери – агрегати, аналогічні міцелам маслорозчинних поверхнево-активних речовин, де гідроксильні групи утворюють полярне ядро, стабілізоване зверненими назовні неполярними радикалами [135]. Склад і структура кластера визначають реакційну здатність реагуючих груп і швидкість РУУ.

Дослідження реакційної здатності гідроксильних груп ГОД показало, що швидкість їхньої взаємодії з ізоціанатними групами істотно вища (на 1-1,5 порядки), ніж у відповідних реакціях поліетерів і поліестерів [138].

Методом ЯМР доведено, що гідроксильні групи в кінцевих ланках різної конфігурації реагують з різною швидкістю згідно з порядком: 1,4-ланки > вінільні > структура G (с. 66) [139, 140]. Проте метод ІЧ-спектроскопії та хімічний аналіз свідчать тільки про загальний ступінь перетворення цих гідроксильних груп. Кінетичні залежності РУУ підкоряються рівнянню другого порядку тільки до обмежених конверсій, як правило, близьких до 50% при використанні діізоціанатів. Однак злам на прямих у координатах рівняння другого порядку не завжди відповідає цій конверсії [141, 142], або ж прямолінійність зберігається до повної конверсії функціональних груп [143]. Залежність після зламу залишається прямолінійною з нахилом вище або нижче початкового, тобто має місце прискорення або уповільнення реакції. У ряді випадків крива третього порядку, як в розчині, так і в масі описує експериментальні дані до повної конверсії [140].

У роботі [144] було встановлено, що олігобутадієни Poly-bd однакової молекулярної маси і функціональності мають константи швидкості, що відрізняються вдвічі, тоді як олігомери різної молекулярної маси мають однакову реакційну здатність гідроксильних груп. Автори припускають, що різна реакційна здатність викликана як розгалуженістю макромолекул, що визначає конформаційні ефекти, так і їхнім різним РТФ. Вони пояснюють це спостереження асоціацією гідроксильних груп, яка залишається високою навіть при сильному розведенні в толуолі.

Реакційна здатність гідроксильних груп залежить також від типу гідроксильних та ізоціанатних груп. Іноді мають місце неочевидні залежності. Так, у [143] виявлено, що вторинні ізоціанатні групи в ізофорондіізоціанаті (ІФДІ) активніші в реакції РУУ, ніж первинні. Реакційна здатність гідроксильних груп олігодієнів у реакції з ІФДІ вища, ніж гідроксильних груп ІПС і алілового спирту [144]. Кінетичні особливості реакції уретаноутворення з ІФДІ відмічені також в роботі [145]. Олігомер аніонної полімеризації G-1000 також активніший у РУУ, ніж у низькомолекулярних модельних спиртах [140, 146]. Це явище також пояснюють асоціацією гідроксильних груп.

Константи швидкості РУУ відрізняються між собою в залежності від розчинника (у хлорбензолі вищі, ніж у толуолі [147]) або при проведенні реакції в масі.

Така поведінка олігомерів у РУУ залишається дискусійною. Автори [148] стверджують, що причиною є каталіз уретаном, який щойно утворився. Ліпатова зі співр. [149] дотримувалася думки, що йде паралельна реакція ізоціанатних груп з гідроксильними та уретановими. Anzuino [150] ж стверджує, що каталітична дія в РУУ визначається присутністю аллофаната.

Труднощі інтерпретації наведених фактів пояснюються як складністю самої РУУ, так і різноманітністю використаних ГОД та ізоціанатів. Якщо взяти до уваги, що всі компоненти, включаючи розчинник і каталізатор, беруть участь у КУ з утворенням комплексів різної будови [151], то отримання кількісних характеристик реакцій стає досить важким. Тому дотепер не сформульований загальноприйнятий механізм РУУ. Існуючі теорії ґрунтуються головним чином на утворенні комплексів гідроксильних груп спирту (олігомера) з ізоціанатними групами, які і реагують у РУУ, з регенерацією надлишкового спирту, задіяного в комплексі [134]. Ці теорії були запропоновані ще на початковому етапі вивчення РУУ і більш-менш успішно використовуються досі. Дія каталізатора також визначається його КУ як зі спиртом, так і з ізоціанатом [140, 152]. Розчинник впливає головним чином через зміну електронної густини на молекулах спирту [153]. Тому неполярні розчинники інертні в РУУ, яка протікає в них швидше, а полярні розчинники конкурують за нуклеофільну взаємодію з ізоціанатною групою і зменшують активність спиртів за рахунок зниження їхньої нуклеофільності.

До цього слід додати, що в олігодієнах можливе утворення комплексів по водневих зв'язках не тільки між гідроксильними групами, але й з подвійними зв'язками і продуктами реакції – уретаном і сечовиною [152, 154]. Зміна температури, концентрації і конверсії реагентів, молекулярної маси і функціональності олігомерів, складу комплексів призводить до суттєвого ускладнення інтерпретації експериментальних даних [154, 155].

1.3.4. Олігодієни з іншими функціональними групами – похідні олігодієнів з гідроксильними групами. Олігодієни ОРД є вихідними матеріалами для отримання олігодієнів з іншими кінцевими групами. Особливий інтерес представляють олігодієни з кінцевими карбоксильними групами (ОДККГ). Ці олігомери мають ряд позитивних технологічних якостей [25]. Вони тверднуть широким набором способів, які не чутливі до впливу вологи повітря або реагентів. У роботі [156] наведено 10 способів зшивання цих каучуків. ОДККГ особливо зручні при взаємодії з епоксидними групами, утворюючи при цьому вторинні гідроксильні групи в ланцюзі, які здатні до подальших перетворень. Цей спосіб важливий при модифікації епоксидних компаундів, тому що дозволяє усунути такі істотні недоліки епоксидних смол, як невисокі ударостійкість і тріщиностійкість в умовах ударних і вібраційних навантажень, а також температурних перепадів [157]. Рідка консистенція цих каучуків робить їх особливо ефективними. Так, наприклад, введення 5 мас. % карбоксилвмісного кополімеру бутадієну з акрилонітрилом збільшує ударну міцність епоксикомпозицій у 15 разів. Ще однією важливою якістю ОДККГ є здатність модифікувати з великим позитивним ефектом наповнювачі полімерів, перш за все неорганічної природи (діоксид кремнію, силікат кальцію [158]). ОДККГ вже в кількості 2-3% ефективний для будь-якого наповнювача за рахунок підвищеної адсорбції на мінеральних наповнювачах (волокнах), а не тільки завдяки покращеному диспергуванню наповнювача. При цьому у деяких випадках [159] розривне подовження композитів зростає на 48%, а модуль – на 244%.

Через ізоціанатні форполімери можна ввести в олігомер практично будь-яку функціональну групу, наприклад, фєроцен [160], азидну [161], нітрогрупу [162], 1,3,5-триазин [163]. Ці олігодієни синтезовані для використання в полімерних зв'язуючих енергетичних конденсованих систем. Таким шляхом були отримані також олігодієни з кінцевими епоксидними групами, третинними аміногрупами і четвертинними амонієвими солями [13], які використовувалися в подальших дослідженнях.

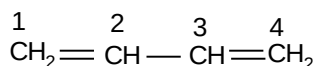
З наведеного огляду літератури можна зробити висновок, що, незважаючи на істотні переваги ПВ як ініціатора радикальної полімеризації, цей продукт сьогодні порівняно мало використовується в процесах виробництва полімерів (олігомерів). Це обумовлено, зокрема, і недостатньою вивченістю процесу генерування первинних радикалів з ПВ, які вводять в полімерні молекули гідроксильні групи. Генерування ж первинних радикалів можливе лише за участі активаторів процесу. Дослідним шляхом було знайдено, що ефективними активаторами є нижчі аліфатичні спирти та кетони, але механізм їхньої дії не знайшов задовільного пояснення. Запропоновані раніше схеми комплексоутворення між ПВ і розчинниками не з'ясували всіх аспектів генерування радикалів. Відсутність обґрунтованого механізму генерування первинних радикалів не дало змоги пояснити можливість розкладу ПВ і дані щодо функціональності і РТФ олігодієнів, отриманих у різних розчинниках. Це, в свою чергу, стримує широке застосування такого дешевого, ефективного та екологічно дружнього ініціатора при полімеризації широкого ряду мономерів.

РОЗДІЛ 2

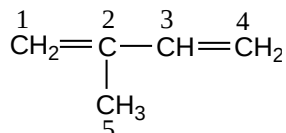
ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ МЕТОДИКИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1. Вихідні матеріали

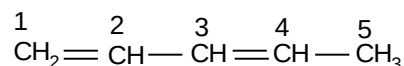
Мономери [164, 165]



бутадієн



ізопрен



піперилєн

Як дієнові мономери в роботі використані бутадієн-1,3 (дівініл), 2-метилбутадієн (ізопрен) і 1-метилбутадієн (піперилєн). Мономери (99,9 % основної речовини) поставлені фірмою Merck.

У роботі вивчалися як індивідуальні дієни, так й інші мономери для кополімеризації з дієнами.

Акрилонітрил (НАК) фірми Merck (99,9 %) послідовно промивали розведеними розчинами H_2SO_4 і NaOH , сушили і переганяли ($T_{\text{кип.}} = 78\text{ }^\circ\text{C}$; $d_4^{20} = 0,8060$; $n_D^{20} = 1,3910$).

ММА відмивали від стабілізатора 10%-ним розчином NaOH , потім двічі промивали водою до нейтральної реакції, сушили над безводним сульфатом натрію і переганяли під азотом ($T_{\text{кип.}} = 101\text{ }^\circ\text{C}$; $d_4^{20} = 0,9460$; $n_D^{20} = 1,4162$).

Стирол промивали 10%-ним розчином NaOH , водою до нейтральної реакції, сушили над безводним сульфатом натрію і переганяли у вакуумі ($T_{\text{кип.}} = 44\text{--}46\text{ }^\circ\text{C}$ при 20 мм рт. ст.).

2-Оксиетилметилметакрилат (монометакриловий ефір етиленгліколю, МЕГ, фірма Megk) відмивали лужним розчином від інгібітора і переганяли під вакуумом, відбираючи фракцію $96\text{ }^\circ\text{C}$ (10 мм рт. ст.).

Ініціатори. Пероксид водню компанії Atofina (Франція) використовували без спеціальної підготовки. Заявлена виробником концентрація основної речовини становила 49,45 мас. %. У процесі роботи концентрація ПВ

визначалася щомісяця. При зберіганні в холодильнику при 4 °С концентрація основної речовини не змінювалася протягом місяця.

Азоініціатор 2,2'-азо-біс-ізобутиронітрил (АІБН). Використовувався промисловий продукт ЧХЗ-57 (порофор-57), двічі перекристалізований з метанолу [166, с. 206].

Гідропероксид ізопропілбензолу (ГПК, гіперіз) – 60,8 %-ний розчин у толуолі згідно з ТУ 38 10293-82.

Пероксид бензоїлу (ПБ) мав вміст 99,8% основної речовини згідно з ГОСТ 14888-62.

Розчинники. Підготовку розчинників здійснювали за загальноприйнятими методиками [167]. У реакції полімеризації використовували щойно перегнані розчинники. Спеціальні заходи щодо їхнього осушування не вживалися, враховуючи, що вони використовуються в суміші з водними розчинами ПВ. Чистоту розчинників оцінювали за температурою кипіння, густиною і показником заломлення. Підготовлені належним чином розчинники мали рівні або близькі до довідкових значень характеристики.

Спирти фірми Merck мали вміст основної речовини $\geq 99,9$ %.

Етиловий спирт абсолютували азеотропною перегонкою з бензолом [167, с. 610].

Діетиловий етер, діоксан і тетрагідрофуран (ТГФ) перевіряли на наявність пероксидів за виділенням йоду з підкисленого розчину йодистого калію. При виявленні пероксидів їх руйнували перед перегонкою розчином сульфату натрію.

Ацетон очищали від спирту оксидом срібла (3 г оксиду срібла в 30 мл води з добавкою 8 мл 10 %-ного NaOH на 700 мл ацетону), струшували 10 хв., фільтрували і переганяли [167, с. 603].

Ацетонітрил переганяли над P_2O_5 [167, с. 606].

Бензол і толуол очищали від тіофену триразовим струшуванням з концентрованою сірчаною кислотою протягом 1,5 год. (бензол) і 30 хв. (толуол), промивали водою, сушили над Na_2SO_4 і переганяли [167, с. 594].

Гліцерин фірми Evuar Sabun (Туреччина) мав вміст основної речовини $\geq 99,5\%$.

N,N-Диметилформамід очищали перегонкою в суміші з бензолом і водою (180 г бензолу і 72 г води на 1,5 л аміду).

Діетиловий ефір очищали від спирту над концентрованим розчином хлористого кальцію, потім сушили над безводним хлористим кальцієм і переганяли [167, с. 600].

Діоксан очищали струшуванням з хлористим оловом і переганяли [167, с. 602].

Етилацетат очищали від етилового спирту обробкою насиченим розчином соди (1/5 за обсягом), потім обробляли концентрованим хлористим кальцієм (1 г CaCl_2 на 1 л води), фільтрували і переганяли над хлористим кальцієм [167, с. 605].

Метилен хлористий сушили над хлористим кальцієм і переганяли [167, с. 596].

Піридин сушили над твердим КОН і переганяли над оксидом барію.

ТГФ очищали від пероксидів кип'ятінням з 0,4% хлориду міді (І) [167, с. 602].

ТХМ очищали струшуванням з сумішшю концентрованого розчину їдкого калі зі спиртом, промивали водою і сушили азеотропною перегонкою [167, с. 597].

Хлороформ для видалення стабілізатора (етилового спирту) обробляли концентрованою сірчаною кислотою, промивали водою, сушили над P_2O_5 і переганяли [167, с. 596].

Циклогексанон виробництва Голландії мав вміст основної речовини $\geq 99,8\%$ і був використаний без спеціальної підготовки.

Фракція ефіро-альдегідна (головна) етилового спирту [168, сс. 87, 143, 206] є водно-спиртовою рідиною. Це побічний продукт виробництва етилового спирту з виходом 2-6 % від умовного спирту-сирцю. Об'ємна частка етилового спирту становить не менше 92 об. %. Фракція містить

домішки, г/л, не більше: альдегідів (35), естерів в перерахунку на оцтовоетиловий (60), кислот у перерахунку на оцтову (2,0), сивушного масла (2,5).

Сивушне масло [168, сс. 88, 140, 207] – побічний продукт спиртового бродіння, міститься як домішка в неректифікованому етиловому спирті-сирці, який отримується бродінням і виділяється з нього в кількості 0,3-0,4 %. Густина 830-840 кг/м³ (при 20 °С). Головна складова частина – одноатомні насичені спирти C₃-C₉, об. %: етиловий – 5-12, н-пропіловий – 7-15, ізобутиловий – 10-20, ізоаміловий – 50-60, вода – 5-10, у незначних кількостях вищі спирти, а також аліфатичні альдегіди, жирні кислоти і фурфурол.

Для розведення полімеризаційної суміші та для підготовки дилатометрів використовували деіонізовану воду Мерк з провідністю 3,0 мкСм/см (μS/cm) при 20 °С.

Ізоціанати. Фенілізоціанат (ФІЦ). Продукт фірми Merck із вмістом основної речовини ≥ 98 %. Його характеристики: $T_{\text{кип}} = 162$ °С; $n_D^{20} = 1,5364$; $d_4^{20} = 1095$ кг/м³; % NCO = 35,2. Зберігали в герметичній тарі в закритій посудині з хлористим кальцієм. Використовували без додаткового очищення.

Толуїлендіізоціанат (ТДІ). Продукт фірми Merck із вмістом 2,4- і 2,6-ізомерів 80:20 %, чистота $\geq 99,97$ %; $d_4^{20} = 1220$ кг/м³; $T_{\text{пл}} = 21,8$ °С; $T_{\text{кип}} = 251$ °С. Зберігали в герметичній тарі в закритій посудині з хлористим кальцієм. Використовували без додаткового очищення.

Каталізатори. Як каталізатор використовували дибутилдилауринат олова (ДБДЛО) у вигляді розчину у вазеліновому маслі концентрації $4 \cdot 10^{-4}$ моль л⁻¹.

Активатори та модифікатори

Хлораль використовували у вигляді кристалічного хлоралгідрату з $T_{\text{пл}} = 51,4$ °С.

Бензойна кислота кваліфікації ч.д.а. мала мольну частку основної речовини $\geq 99,9$ %.

Олігодієни. Крім олігодієнів, синтезованих у цій роботі, використовували деякі промислові гідроксилвмістні олігодієни (табл. 2.1).

Таблиця 2.1

Властивості промислових олігодієнів ГОД

Марка	Мономер(и)	ОН-групи	Функціональність	Метод синтезу (ініціатор, каталізатор)	Мол. маса	В'язкість, Па с (Т, °С)	Мікро-структура, 1,4-транс/ 1,4-цис/ 1,2 (вініл)
СКД-ГТР	Бутадієн	перв.	1,94	Радикальна полімеризація, АЦП	2000	6,6 (25)	60/15-20/ 20-25
ПДИ-1К	Бутадієн-ізопрен 80:20	перв. і втор.	1,65 – 1,80	Аніонна полімеризація, літій та триалкіл-алюміній	4500	5 (25)	50-45/40-35/20-10
СКДП-Н	Бутадієн - піперилєн 58:42	перв.	1,24	Радикальна полімеризація, гіперіз	2270	11 (25)	18-28/58-62/15-20
Krasol LBH	Бутадієн	втор.	1,92	Аніонна полімеризація, ділітійалкіл	3000	12 (30) 0,4 (80)	10-15/20-25/60-70
ПБН	Бутадієн	-	-	Іонно-координаційна полімеризація, титанова система	2000	150-270*	35-40/25-30/25-35
СКДН-Н	Бутадієн	-	-	Іонно-координаційна полімеризація, нікелева система	2200	170-215*	75/20/-
Лапрол 2002	Оксид пропілену	втор.	~ 2	Аніонна полімеризація	2000	-	-
ПЭГ-1500	Оксид етилену	перв.	~ 2	Аніонна полімеризація	1500	-	-
*По віскозиметру ВЗ-4, с.							

Олігобутадієн СКД-ГТР [6, с.32] отримано радикальною полімеризацією в розчині ацетону з ініціатором 4,4'-азо-біс-(4-ціанпентанол)ом (АЦП). Він має дві однакові кінцеві гідроксильні групи і функціональність, близьку до 2. Тому його ще називають олігобутадієндіолом (ОБД).

Коолігомер бутадієну і піперилєну СКДП-Н [169] отримано радикальною полімеризацією суміші мономерів під дією ГПК у розчині толуолу при 120 °С.

Krasol LBH [170] отримують аніонною полімеризацією з ініціатором дибутиллітієм у розчині. Живі ланцюги дезактивують оксидом пропілену, в результаті чого продукт містить вторинні гідроксильні групи.

Продукт ПДИ-1 [171, с. 380] є кополімером ізопрену і бутадієну 80:20, отриманим з використанням металічного літію в присутності триалкілалюмінію. Олігомер з кінцевими групами утворюється при обробці живого полімеру оксидом пропілену, тобто він містить вторинні гідроксильні групи.

Рідкі каучуки ПБН і СКДН-Н [6, с. 26] не мають кінцевих функціональних груп. Вони отримані іонно-координаційною полімеризацією в титановій та нікелевій системах відповідно.

У порівняльних дослідженнях використовували гідроксилвмісний поліетер Лапрол 2002 – олігомер оксиду пропілену (ППГ) з кінцевими, переважно вторинними, гідроксильними групами, та олігомер оксиду етилену ПЕГ [172, с. 11] з первинними гідроксильними групами.

Найбільш поширені рідкі каучуки виробляються з використанням ПВ як ініціатора. Це полібутадієни марки Poly-bd (США, компанія Sartomer [36]) і марки Liquiflex (Бразилія, компанія Petroflex [173]). Перші отримують з використанням ізопропілового спирту, другі – етилового спирту. У Радянському Союзі олігобутадієни з використанням ПВ та ІПС отримали назву ОРД [7].

2.2. Експериментальні та розрахункові методи в радикальній полімеризації дієнів. Основним методом кінетичних вимірювань вибрана дилатометрія [174].

2.2.1. Установа для полімеризації. Методика підготовки реагентів і проведення полімеризації. Схематичне зображення установки для кінетичних вимірювань реакції полімеризації показано на рис. 2.1.

Установа складається з термостата, в який поміщають дилатометри, і катетометра КМ-6 для вимірювання рівня рідини в дилатометрах (рис. 2.2) з

ціною поділки 0,01 мм. Термостат є скляною посудиною **1** об'ємом 15 л (діаметр 0,22 м, висота 0,38 м), що укріплена в металевій стійці **2**. Нижня частина посудини встановлена на повстяній підкладці **3**, а верхня укріплена пружним гумовим кільцем **6**. Посудина заповнена дистильованою водою або

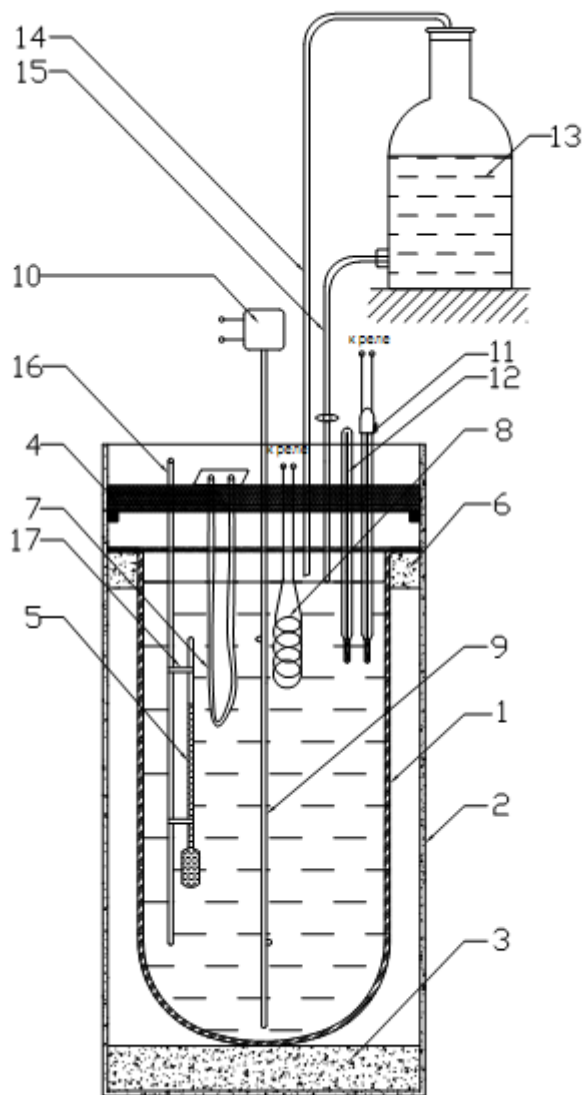
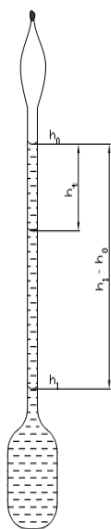


Рис. 2.1. Схема установки для кінетичних вимірювань реакції полімеризації

силіконовим маслом і забезпечена двома електричними нагрівачами – теном **7** потужністю 2 кВт для швидкого нагріву і нагрівачем **8** потужністю 0,5 кВт для точного регулювання температури. Вода перемішується скляною мішалкою **9**, яка приєднана через лабораторний трансформатор до електродвигуна МШ-2 **10** потужністю 200 Вт. Наявність контактного термометра **11** і реле забезпечують точність регулювання температури $\pm 0,1$ °С, яка вимірюється термометром **12**.

Для збереження сталості рівня води, який знижується внаслідок випаровування, установка забезпечена автоматичним підживленням з посудини Маріотта **13** з двома скляними трубками. Коли рівень води в посудині **1** знижується, трубка **14** оголюється, і повітря починає заходити в посудину **13**. Це викликає витікання води через трубку **15** доти, доки рівень води в посудині не перекриє трубку **14**. Після цього надходження води припиняється. Випаровування силіконового масла було настільки повільним, що його додавання протягом досліду не було потрібне. Дилатометри **5** (до 5 одночасно) вставляються в посудину **1** на штангах з нержавіючої сталі **16**, до яких кріпляться тефлоновим шайбами **17**, що дозволяє регулювати висоту кріплення дилатометра. Штанги вставляються в пази на пластині **4** і закріплюються гвинтами.

2.2.2. Визначення конверсії мономера і початкової швидкості полімеризації. Дилатометрія є простим і точним методом для визначення параметрів полімеризації, що легко інтерпретується.



Суть методу полягає у вимірюванні контракції (усадки) деякого об'єму ΔV_t рідкого мономера або його розчину в часі і порівнянні його з розрахованою контракцією при повному перетворенні мономера в полімер ΔV_{100} . За цими даними знаходяться ступінь перетворення (конверсія) α мономера і поточна концентрація мономера M_t :

$$\alpha = \frac{[M]_0 - [M]_t}{[M]_0} = \frac{\Delta V_t}{\Delta V_{100}} \quad (2.1)$$

$$[M]_t = [M]_0(1 - \alpha) \quad (2.1a)$$

Рис. 2.2. Дилатометр

Усадка при повному перетворенні мономера в полімер обчислюється за рівнянням:

$$\Delta V_{100} = \frac{\pi d^2}{4 \cdot 1000} \Delta h_{100} = K n_{mon} = K \frac{V_{mon} d_{mon}}{M_{mon}} \quad (2.2),$$

де: Δh_{100} – зниження рівня меніска в капілярі дилатометра в поділках;
 d – діаметр капіляра дилатометра, см; K – мольна контракція (зменшення об'єму 1 моля мономера, $\text{см}^3/\text{моль}$, при перетворенні його в полімер);
 n_{mon} – кількість молей мономера в дилатометрі; V_{mon} – об'єм мономера в дилатометрі; d_{mon} – густина мономера, $\text{г}/\text{см}^3$; M_{mon} – молекулярна маса мономера; 1000 – коефіцієнт для перерахунку поділок катетометра в сантиметри. З рівняння (2.2) випливає:

$$\Delta h_{100} = \frac{4Kd_{\text{mon}}}{\pi M_{\text{mon}}} \cdot \frac{V_{\text{mon}}}{d^2} \cdot 1000. \quad (2.3)$$

Для ізопрену при 90 °С контракція $K = 34,5 \text{ см}^3/\text{моль}$ [53] і

$$\Delta h_{100} = 439,0 \frac{V_{\text{mon}}}{d^2}. \quad (2.4)$$

Поточна усадка

$$\Delta V_t = \frac{\pi d^2}{4} \cdot 1000(h_t - h_0) = \frac{\pi d^2}{4} 1000 \Delta h_t, \quad (2.5)$$

де: d – діаметр капіляра дилатометра, см; Δh_t – зниження рівня рідини в дилатометрі за час t . Таким чином, конверсія обчислюється за формулою:

$$\alpha = \frac{\Delta V_t}{\Delta V_{100}} = \frac{h_t - h_0}{\Delta h_{100}} = \frac{\Delta h_t}{\Delta h_{100}}. \quad (2.6)$$

При зануренні дилатометра в термостат протягом декількох хвилин рівень рідини в ньому підвищується внаслідок її термічного розширення. Тому початкове положення меніска h_0 знаходили шляхом екстраполяції поділок катетометра до $t=0$. Практично в усіх дослідах прямолінійна залежність показань від часу зберігалася протягом 60-90 хв. (до конверсій 5-10 %), що давало можливість визначати величину h_0 з високою точністю.

Таким чином, для кінетичних розрахунків потрібні експериментальна крива залежності $h_t - t$, з якої екстраполяцією до $t = 0$ знаходили h_0 ; величина Δh_{100} , для розрахунку якої необхідно знати діаметр капіляра дилатометра, та об'єм мономера в дилатометрі, а також мольна контракція мономера при температурі вимірювання.

З кінетичних даних знаходили початкову швидкість полімеризації, яка дорівнює:

$$V_0 = \left(\frac{d\alpha}{dt} \right)_{t \rightarrow 0} [M]_0 \approx \frac{\Delta\alpha}{\Delta t} [M]_0. \quad (2.7)$$

Хоч кінетичні криві на початковій ділянці в більшості випадків добре апроксимуються прямими, в деяких випадках надійніше користуватися кривою другого порядку, а при великій початковій швидкості – третього порядку. Тоді початкову швидкість обчислюють диференціюванням рівняння параболи $\alpha = A + B_1 t + B_2 t^2$, і початкова швидкість V_0 дорівнює коефіцієнту B_1 , помноженому на $[M]_0$.

Проведення полімеризації і виділення олігомерів. Завантаження компонентів полімеризаційної системи в дилатометри проводилося піпетками. Розрахунки мольних концентрацій компонентів здійснювалися за молекулярними масами M і густинами d компонентів. Для ПВ необхідно також знати масовий вміст основної речовини (%) в розчині. Так, концентрації ізопрену $[M]$, пероксиду водню $[I]$ та ізопропілового спирту $[S]$, які найчастіше використовувалися в дослідах, становили:

$$[M] = \frac{Vd \cdot 1000}{M \cdot \Sigma V} = \frac{V \cdot 0,6808 \cdot 1000}{68,12 \cdot \Sigma V} = 9,994 \frac{V}{\Sigma V},$$

$$[I] = \frac{Vd \cdot \%ПВ \cdot 1000}{100M \cdot \Sigma V} = \frac{10Vd \cdot \%}{34,02} = \frac{0,29394Vd \cdot \%ПВ}{\Sigma V},$$

$$[S] = \frac{Vd \cdot 1000}{M \cdot \Sigma V} = \frac{V \cdot 0,7851 \cdot 1000}{60,09 \cdot \Sigma V} = 13,065 \frac{V}{\Sigma V},$$

де ΣV – сумарний об'єм завантаження окремого дилатометра.

Вимірювання та розрахунки параметрів полімеризації здійснювали в такому порядку. З огляду на те, що ПВ надзвичайно чутливий до каталітичної дії забруднень, особливо іонів перехідних металів, проводили спеціальну підготовку дилатометрів (ампул). Для цього дилатометри послідовно промивали хромовою сумішшю, дистильованою водою і деіонізованою водою. Потім дилатометри заливали концентрованим ПВ і залишали на ніч. Якщо на

стінках дилатометрів були відсутні бульбашки, які свідчать про виділення кисню, розчин ПВ виливали, а дилатометри сушили. Ізопрен і спирти переганяли безпосередньо перед завантаженням. У дослідях з різними концентраціями ПВ частину його замінювали деіонізованою водою. У цих умовах була досягнута задовільна відтворюваність кінетичних кривих у кожній окремій серії дослідів. У паралельних серіях відтворюваність була іншою, тому в деяких випадках результати усереднювалися за кількома серіями, доки не досягалася прийнятна точність вимірювань.

Дилатометри заповнювали розчином ПВ, щойно перегнаними мономерами і розчинниками в послідовності: розчинник - ПВ - мономер. Дилатометри (ампули) звільняли від кисню за загальноприйнятою методикою [174]. Дилатометр приєднували до вакуумної установки, вміст дилатометра заморожували в рідкому азоті, відкачували на вакуумному масляному насосі, розморожували в ацетоні, який знаходився в ємності з теплою водою. Цикл повторювали тричі, після чого дилатометр запаювали під вакуумом. Дилатометри залишали на ніч у морозильній камері. Наступного дня їх поміщали в попередньо нагрітий до потрібної температури термостат і катетометром проводили вимірювання рівня меніска. Зазвичай вимірювання тривали протягом 3-10 год. Цього часу було достатньо, щоб надійно визначити початкові швидкості полімеризації і конверсії олігомерів у різних дилатометрах. Через заданий час дилатометри виймали з термостата й охолоджували до кімнатної температури.

Виділення олігомера здійснювали шляхом виливання вмісту дилатометрів у десятикратний об'єм дистильованої води. Олігомер виділявся у вигляді верхнього шару, а водно-спиртовий шар залишався внизу. Олігомер акуратно збирали і заправляли стабілізатором Агідол-2 в кількості 0,5-0,7 мас. %. Далі олігомер сушили у вакуумі, поступово піднімаючи розрідження до 0,1 Па, в кінці додавали невелику кількість сухого бензолу для азеотропної відгонки залишків води. У сухому олігомері вміст води не перевищував 0,05 % (визначався за методом Фішера). Водно-спиртову фазу

аналізували на вміст залишкового ПВ, у деяких випадках визначали рН. В окремих дослідах воду і розчинник відганяли безпосередньо з дилатометра. При цьому водорозчинні продукти полімеризації залишалися в складі олігомера, а не переходили до водно-спиртової фази, як при виливанні вмісту дилатометра у воду. Істотних відмінностей у властивостях олігомерів при обох способах виділення не виявлено.

2.2.3. Визначення порядків реакції полімеризації. Використовуючи ряд дилатометрів з різними кількостями мономера або ініціатора, отримували набір значень початкової швидкості полімеризації V_0 . Далі будували залежність початкової швидкості від концентрації мономера $[M]$ або ініціатора $[I]$ в подвійних логарифмічних координатах і по кутовому коефіцієнту прямої знаходили величину порядку реакції по вибраному компоненту [174].

Дані щодо контракції для більшості мономерів, навіть поширених, досить обмежені. Дані щодо густини полімеру і мономера, особливо в широкому діапазоні температур, з яких можна розрахувати контракцію, також, за рідкими винятками, відсутні. У таких випадках порядки можна знайти без знання контракцій та істинних значень конверсії мономера, скориставшись тим, що початкові швидкості пропорційні зменшенню об'єму полімеризаційної системи, яке можна знайти за величиною усадки.

Конверсія мономера пропорційна усадці полімеризаційної системи, тобто зниженню рівня рідини в дилатометрі Δh_t . Цю величину можна використовувати при розрахунку порядків замість конверсії мономера, однак лише в тому випадку, якщо діаметри капілярів у всіх дилатометрах однакові. В іншому випадку в розрахункову формулу потрібно вводити поправку.

З формул (2.1-2.3) виходить:

$$\alpha = \left(\frac{\pi d^2}{4} \Delta h_t \right) / \left(K \frac{V_{mon} d_{mon}}{M_{mon}} \right) = \frac{\pi M_{mon}}{4 K d_{mon}} \cdot \frac{d^2}{V_{mon}} \cdot \Delta h_t = A \frac{d^2}{V_{mon}} \cdot \Delta h_t. \quad (2.8)$$

Контракція K , яка є постійною величиною при даній температурі, разом з іншими постійними для вибраного мономера величинами входить до константи A .

Якщо всі дилатометри мають однакові діаметри капілярів d , то величина d^2 також входить в постійну A . В іншому випадку їх потрібно вводити в формулу розрахунку конверсії для кожного дилатометра.

Використовуючи значення V_{mon} для кожного дилатометра і величину d , якщо діаметри капілярів відрізняються, будували графік залежності $\frac{d^2}{V_{mon}} \cdot \Delta h_t$ від часу t , ординати якого в A разів відрізняються від величини α . З цього графіка знаходили початкову швидкість полімеризації шляхом множення кутового коефіцієнта на концентрацію мономера, яка також в A разів відрізняється від істинної початкової швидкості. Порядок по мономеру знаходили із залежності логарифма початкової швидкості від логарифма концентрації мономера. При логарифмуванні величини AV_0 отримуємо:

$$\lg (AV_0) = \lg A + \lg V_0. \quad (2.9)$$

Кутовий коефіцієнт залежності $\lg(AV_0) - \lg[M]$, рівний порядку реакції по мономеру, не буде залежати від величини константи A . Пряма буде зміщена по осі ординат щодо прямої $\lg V_0 - \lg[M]$ на величину $\lg A$, але кутовий коефіцієнт при цьому не зміниться. Він буде таким самим, як істинний кутовий коефіцієнт, який знаходять з початкової швидкості, отриманої з використанням контракції мономера.

2.3. Характеристика олігомерів

Синтезовані олігомери були охарактеризовані стандартними методами органічної, аналітичної, фізичної та полімерної хімії [175]. Деякі аналітичні методики були модифіковані з огляду на низький вміст функціональних груп в олігомерах.

2.3.1. Визначення вмісту функціональних груп. Гідроксильні групи визначали ацетилюванням оцтовим ангідридом у розчині піридину. Незважаючи на велику кількість методик визначення гідроксильних груп [106], саме цей метод залишається найбільш надійним і широко вживаним. Відомі методики [176, с. 125] адаптувалися головним чином з метою зменшення

наважки олігомера, тому що кінетичні досліди дають малу кількість олігомера (часто 1-3 г), який потрібен і для інших досліджень. При розрахунках виходили з необхідності дублювання аналізу і досягнення точності аналізу $\pm 3 \%$, як вимагається у відомих методиках. Зазвичай на один аналіз потрібно $\sim 0,3-1$ г олігомера. Для титрування використовували 0,5 н водний розчин лугу NaOH, оскільки він легше очищається від карбонатів, ніж розчин лугу KOH.

Вміст гідроксильних груп в олігомері розраховували за формулою:

$$\%OH = \frac{N_l \cdot (V_{хол} - V) \cdot 1,70}{m},$$

де: N_l – концентрація лугу, н;

$V_{хол}$ – об'єм розчину лугу, який пішов на титрування контрольного досліду (без олігомера), мл;

V – об'єм розчину лугу, який пішов на титрування робочого досліду, мл;

m – маса наважки олігомера, г.

Карбоксильні групи [176, с. 118] визначали титруванням 0,1 н розчином NaOH розчину олігомера в змішаному розчиннику бензол-ІПС у присутності фенолфталеїну.

Епоксидні групи [176, с. 137] визначали титруванням 0,2 н NaOH надлишку 0,3 н розчину соляної кислоти в діоксані, який використовувався для розриву епоксидних циклів.

Нітрильні групи визначали ІЧ-спектроскопічним методом з використанням калібрувальної залежності по ацетонітрилу [177].

2.3.2. Визначення молекулярної маси і розрахунок функціональності.

Визначення характеристичної в'язкості. При вимірах користувалися віскозиметром Уббелюде з висячим рівнем [178]. Характеристичну в'язкість олігоізопрену (бензол, 25 °C) розраховували за формулою [179]:

$$[\eta] = 5,02 \cdot 10^{-4} M^{0,67}.$$

Кріоскопія. Для цієї мети також був застосований кріоскопічний метод, заснований на вимірюванні зниження температури замерзання розчину олігомера по відношенню до температури замерзання чистого розчинника

[180, с. 101]. Використовували диференційний кріометр, що дозволяє одночасно визначати температуру замерзання розчину і розчинника. Як розчинник брали циклогексан або бензол, які добре розчиняють олігомери. Молекулярну масу визначали за формулою:

$$M = K \cdot \frac{G_2 \cdot 1000}{G_1 \cdot \Delta T^0},$$

де: K – кріоскопічна константа розчинника;

G_1 – наважка розчинника, г;

G_2 – наважка олігомера, г;

ΔT^0 – різниця температур замерзання розчинника і розчину.

Методика експерименту викладена в роботі [181].

Розрахунок функціональності. За вмістом функціональних груп, визначених методом ацетилювання, і молекулярною масою олігомерів розраховували середньочислову функціональність:

$$\bar{f}_n = \frac{\% \Phi Г \cdot M_n}{100 E_{\Phi Г}},$$

де $\% \Phi Г$ – вміст функціональних груп в олігомері, мас. %;

M_n – середньочислова молекулярна маса;

$E_{\Phi Г}$ – еквівалентна маса функціональної групи.

При вираженні вмісту функціональних груп в інших одиницях (мекв/г, гідроксильне або кислотне число та ін.) використані перерахункові формули, наведені в роботі [182]. Там же зазначені еквівалентні маси найважливіших функціональних груп.

2.3.3. Визначення фізико-хімічних властивостей.

Густина. Густина визначали за площею, яку займає наважка олігомера, вміщеного між двома паралельними скляними пластинками з проміжком 1 мм. З цієї площі розраховували об'єм наважки, а за знайденим об'ємом – його густину [183]. Площу знаходили виміром фотографій плями олігомера з використанням програми ImageJ.

Динамічна в'язкість. Динамічну в'язкість [184] при 25 °С визначали на приладі ППСП-03 в діапазоні швидкостей зсуву від 3 до 350 с⁻¹.

ІЧ-спектри. ІЧ-спектри олігомерів [185] знімали на інфрачервоному спектрометрі з перетворенням Фур'є (FTIR) Tensor-37 фірми Bruker (Германія) між склами з NaCl при товщині шару 0,1 мм при 22-23 °С.

ЯМР-спектри. ЯМР-спектрометричні вимірювання були виконані в розчиннику CDCl₃ при 25 °С з використанням спектрометра Брукер (Bruker AVANCE DMX 500), або приладу VRX-300, 300 МГц (¹H).

Піролітична мас-спектрометрія. Дослідження термостабільності рідких каучуків проводили методом піролітичної мас-спектрометрії [186], який дозволяє оцінити особливості їхнього термічного розкладу, виходячи із складу продуктів розкладу.

Дослідження проводили на мас-спектрометрі MX-1321, який дозволяє визначати летючі продукти в діапазоні масових чисел 1-4000. Перед проведенням досліджень зразки вакуумували в комірці мас-спектрометра протягом 30 хв. при температурі 25 °С. Відкачування піролітичної комірки проводили до тиску $1,33 \cdot 10^{-7}$ мм рт. ст. через джерело іонів мас-спектрометра. Нагрівання зразків здійснювали до 400 °С при швидкості (6 ± 1) °С/хв. Точність визначення температури становила ± 1 °С.

Хроматографія

Гель-хроматографія. Визначали ММР методом гель-хроматографії на приладі "Waters-200"; калібрування проводили фракціями олігоізопрену [187]. Препаративне фракціонування за молекулярними масами здійснювали екстракцією з тонкої плівки відповідно до [33].

Адсорбційна хроматографія. Фракціонування олігомерів за функціональністю здійснювали методом рідинної адсорбційної хроматографії екстракцією з тонкої плівки в колонці [33]. Насадкою слугували скляні кульки. Як пару розчинник-осаджувач використовували пару гексан-етиловий спирт.

Метод радіоактивної «мітки» по карбону ¹⁴C. Радіоактивність олігомерів a_{ol} визначали на сцинтиляційному лічильнику LS-250

«Бекман» [187]. Еквівалентну масу олігоізопрену по радіоактивній мітці розраховували за питомою активністю ІПС $a_{\text{ІПС}}$ за формулою:

$$M_{\text{екв}}^* = \frac{a_{\text{ІПС}} \cdot M_{\text{ІПС}}}{a_{\text{ол}}}.$$

Середня функціональність за фрагментами ІПС визначалася за формулою:

$$\bar{f}_n^* = \frac{M_n}{M_{\text{екв}}^*}.$$

Показник заломлення. Показник заломлення визначали на рефрактометрі ІРФ-454 Б2М при 20 °С.

2.4. Кінетика ацетилювання гідроксильних груп ацетилюючою сумішшю. Ацетилювання олігомерів [188] проводили ацетилюючою сумішшю – розчином оцтового ангідриду (ОА) в піридині $\sim 0,4$ моль л⁻¹. Мольна концентрація ОА при аналізі олігомерів становила $\sim 0,25$ моль л⁻¹, гідроксильних груп олігомерів $\sim 0,10$ моль л⁻¹, тобто мольне відношення було приблизно 2,5. Готували ацетилюючу суміш із 150 мл піридину і 5,8 мл ОА змішуванням у попередньо зваженій колбі об'ємом 250 мл і витримували 30 хв. Перед приготуванням ацетилюючої суміші компоненти термостатували при 25 °С. У конічній колбі об'ємом 500 мл при перемішуванні магнітною мішалкою розчиняли в 50 мл піридину $\sim 0,02$ екв. олігомера (або спирту) в перерахунку на гідроксильні групи. Виливали ацетилюючу суміш у колбу з розчином олігомера, перемішували вміст з одночасним включенням секундоміра і відразу ж вставляли в термостат.

Через задані проміжки часу відбирали проби реакційної суміші по 10 мл тієї ж піпеткою, яка використовувалася для холостого досліду, в конічні колби з притертими пробками. Додавали 10-15 мл дистильованої води і залишали на 20-30 хв., після чого титрували 0,5 н лугом з фенолфталеїном до появи рожевого забарвлення.

У зв'язку з тим, що розрахунок концентрацій та інших необхідних величин при кінетичному ацетилюванні займає багато місця, тут наводяться

тільки необхідні для подальших розрахунків кінетичних параметрів формули. Повний виклад розрахунку наводиться в роботі [188].

Розрахунок концентрацій реагентів за результатами ацетилювання:

1. Початкова концентрація ОА:

$$b = [OA]_0 = N_l V_{хол}/20$$

2. Початкова концентрація гідроксильних груп:

$$a = [OH]_0 = (a_{ол} \cdot \% OH)/1,701 \Sigma V$$

3. ΔV_n – зменшення об'єму лугу, який іде на титрування, при повній конверсії гідроксильних груп $\alpha=1$ відносно контрольного (холостого) дослідіду:

$$\Delta V_n = 10 [OH]_0 / N_l$$

4. Конверсія (за гідроксильними групами):

$$\alpha = \Delta V_t / \Delta V_n$$

5. Кількість гідроксильних груп, які прореагували (дорівнює кількості ОА, що прореагував):

$$x = \alpha [OH]_0$$

6. Поточна концентрація гідроксильних груп:

$$a_t = a - x = [OH]_0 (1 - \alpha)$$

7. Поточна концентрація оцтового ангідриду:

$$b_t = b - x = [OA]_0 - \alpha [OH]_0.$$

Позначення (в дужках вказані рекомендовані величини):

- V_l – концентрація лугу, визначена за ОА, н (0,5);
- a_{ya} – наважка ОА для ацетилюючої суміші (6,28 г, або 5,8 мл);
- V_{ac} – об'єм ацетилюючої суміші, мл (155,8);
- $V_{ан}$ – об'єм проби для аналізу, мл (10);
- $V_{хол}$ – об'єм лугу, що йде на титрування реакційної суміші при $t = 0$, мл;
- V_n – об'єм лугу, що йде на титрування, при повній конверсії

гідроксильних груп $\alpha = 1$, мл;

- a_{ol} – наважка олігомера, г (залежить від вмісту гідроксильних груп). Рекомендована величина наважки

$$a_{ol} = 34 / \%OH;$$

- ΣV – об'єм реакційної суміші, отриманий після зливання ацетилюючої суміші і розчину олігомера (спирту), мл;

- $[OH]_0$ – початкова концентрація гідроксильних груп, екв л⁻¹ (~ 0,1);
- $[OA]_0$ – початкова концентрація ОА, моль л⁻¹ (~ 0,25);
- α – конверсія гідроксильних груп;
- x – кількість гідроксильних груп, що прореагували;
- $(a-x)$ – поточна концентрація гідроксильних груп;;
- $(b-x)$ – поточна концентрація ОА;
- ΔV_t – поточний об'єм лугу, що йде на титрування реакційної суміші, мл.

Після приготування ацетилюючої суміші проводили її титрування та порівнювали результат з розрахунковою концентрацією:

$$V_{ac}^p = 195,9 a_{ol} / (V_{ac} N_l).$$

Якщо розбіжність перевищувала 0,03 мл, проводили новий дослід.

Результати ацетилювання гідроксильних груп обробляли згідно з рівнянням другого порядку.

2.5. Кінетика реакції уретаноутворення (РУУ). Зміну концентрації ізоціанатних груп у ході реакції відстежували за інтенсивністю смуги поглинання 2260 см⁻¹, що відповідає валентному коливанню подвійного зв'язку в групі –N=C=O. Внутрішнім стандартом були обрані смуги 2926 см⁻¹ (валентне коливання метиленової групи), 1380 см⁻¹ (δC-H антисиметричне) і 844 см⁻¹ (δC-H маятникове). Будуvalи кінетичні залежності в координатах рівняння другого порядку і залежності конверсії ізоціанатних груп від часу для зазначених внутрішніх стандартів.

Реакцію проводили в масі при температурі 22 °С за відсутності каталізатора при еквівалентному відношенні гідроксильних та ізоціанатних

груп [189]. Спостереження за ходом реакції здійснювали по зменшенню поглинання NCO-групи на приладі Tensor-37 фірми Bruker (Германія) при товщині шару олігомера 0,1 мм. Закон Ламберта-Бера в області поглинання дотримується в широкому діапазоні концентрацій ізоціанату [143]. Для розрахунку поточних концентрацій використовували значення поглинання, що знімаються безпосередньо з приладу. Внутрішнім стандартом слугувала смуга 2926 см^{-1} (асиметричне валентне коливання метиленової групи). Поточну концентрацію ізоціанатних груп знаходили за формулою:

$$C_t = C_0 \cdot \left(\frac{(A_{2260})_t}{(A_{2260})_0} \right),$$

де $(A_{2260})_0$ і $(A_{2260})_t$ – початкова і поточна інтенсивності смуги ізоціанатних груп. У свою чергу, поточну зміну інтенсивності цієї смуги знаходили по відношенню до внутрішнього стандарту з виключенням фону:

$$(A_{2260})_t = \frac{A_{2260} - A_{\text{фону}}}{A_{2926} - A_{\text{фону}}}.$$

При рівних концентраціях реагентів використовували рівняння другого порядку у вигляді [189]:

$$\frac{C_0}{C} - 1 = C_0 k t,$$

де: C_0 і C – початкова і поточна концентрації ізоціанатних груп, екв л^{-1} ;

k – константа швидкості, $\text{л моль}^{-1} \text{с}^{-1}$;

t – час, с.

Ця формула зручна при використанні інтенсивності поглинання, що знімається безпосередньо зі спектрометра. Вона ідентична формулам, які зазвичай застосовують для розрахунку реакцій другого порядку при рівних концентраціях реагентів, наприклад:

$$\frac{1}{C} = kt + \frac{1}{C_0} \quad \text{або} \quad \frac{x}{a(a-x)} = kt,$$

де: a – початкова концентрація групи, що реагує;

x – поточна концентрація.

В окремих випадках при великому надлишку гідроксилвмісного компонента використовували рівняння псевдопершого порядку, тобто розрахунок проводили за рівнянням першого порядку, ігноруючи зміну концентрації гідроксильних груп, що знаходяться в надлишку:

$$\ln(C_0 / C) = kt.$$

Залежно від конкретного завдання використовували ту чи іншу формулу.

При рівних концентраціях реагентів константи швидкості знаходили як кутові коефіцієнти прямолінійних ділянок графіка залежності $(\frac{C_0}{C} - 1) - t$, поділені на C_0 .

При надлишку гідроксильних або ізоціанатних груп ($b \neq a$) використовували рівняння другого порядку у вигляді:

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

де: b і a – початкові концентрації гідроксильних та ізоціанатних груп, екв л⁻¹; x – кількість груп, які прореагували за час t ; k – константа швидкості, л моль⁻¹ с⁻¹. Це рівняння в координатах $\ln \frac{b-x}{a-x} - t$ є лінійним з кутовим коефіцієнтом $tg\alpha = (b-a)k$, звідки:

$$k = \frac{tg\alpha}{b-a}.$$

Для характеристики концентрації гідроксильних груп у масі олігомера разом із вмістом їх у відсотках користувалися більш наочною величиною – еквівалентною масою, яка є масою олігомера, що припадає на один моль гідроксильних груп. Ці величини пов'язані між собою співвідношенням:

$$M_{екв} = 1701 / \%OH.$$

Відповідно еквівалентний об'єм олігомера дорівнює еквівалентній масі, поділеній на його густину $d_{ол}$: $V_{екв} = M_{екв} / d_{ол}$.

Концентрацію гідроксильних груп у масі олігомера, екв·л⁻¹, розраховували за формулою:

$$[OH] = \frac{\%OH \cdot d_{ол}}{1,70} = \frac{1000d_{ол}}{M_{экв}}.$$

Під час вимірів у реакційній системі робилася поправка на розбавлення олігомера ізоціанатом.

2.6. Визначення фізико-механічних характеристик зразків композитів. Фізико-механічні характеристики композитів визначали на зразках у вигляді двосторонніх лопаток (ГОСТ 16336-93).

Значення міцності зразків при розриві σ_p :

$$\sigma_p = \frac{F}{S},$$

де: F – напруга, що викликає розрив зразка; S – мінімальна площа поперечного перерізу зразка в нерозтягнутому стані.

Значення подовження зразка при розриві ε_p розраховували за формулою:

$$\varepsilon_p = \frac{l - l_0}{l_0} \cdot 100\% ,$$

де: l_0 – довжина робочої зони зразка в нерозтягнутому стані; l – довжина робочої зони в момент розриву.

Наведені значення σ_p та ε_p були розраховані як середні величини з трьох вимірювань.

РОЗДІЛ 3

КІНЕТИКА ПОЛІМЕРИЗАЦІЇ ІЗОПРЕНУ ПІД ДІЄЮ ПЕРОКСИДУ ВОДНЮ

3.1. Методичні зауваження

Для оцінки ролі розчинника в реакції полімеризації ізопрену використовували результати кінетики полімеризації, з яких визначали швидкість полімеризації і конверсію олігомера. З кінетичних кривих можна розрахувати такі параметри полімеризації як константа швидкості розкладу ініціатора та ефективність ініціювання. Кінетичні дані є найважливішим джерелом інформації про механізми окремих стадій полімеризації і дозволяють запропонувати ефективні способи оптимізації процесу. Використання розчинників різних класів дало можливість здійснити багатопараметрову кореляцію між їхніми властивостями і початковою швидкістю полімеризації, а також зробити висновки про найважливіші властивості розчинників, що визначають механізм впливу на швидкість процесу. Більшість результатів, викладених у цьому розділі, отримана при однакових для всіх дослідів концентраціях мономера та ініціатора (концентрація мономера $[M]=3,60$ моль·л⁻¹, ініціатора $[I]=0,6$ моль л⁻¹). Температура полімеризації в усіх дослідах 90 °С. Це дозволило використати отримані результати для встановлення кореляційної залежності початкової швидкості полімеризації від вибраного розчинника.

Контрольне визначення зміни об'єму розчину ПВ у воді і в ПС, виконане в умовах полімеризації (концентрація ПВ 0,6 моль л⁻¹, 90 °С, 10 год.) у дилатометрі, показало, що в обох випадках об'єм змінюється у межах похибки вимірювань. Зважаючи на те, що ціна поділки катетометра дорівнює 0,01 мм, максимальна зміна об'єму дилатометра становила (при діаметрі ампули 12 мм) $\pm 0,2$ %. Відзначимо, що у воді при вибраній температурі за відсутності будь-якого розчинника полімеризація дієнів не відбувається як в присутності, так і за відсутності ПВ.

3.1.1. Представлення результатів та їхня відтворюваність. Результати кінетичних вимірювань оформлялися у вигляді протоколів, де фіксували експериментальні значення рівня меніска в дилатометрах у залежності від часу, а також розраховані за формулами (2.1) і (2.1a) конверсії α і концентрації мономера M_t , необхідні для оцінки відтворюваності результатів полімеризації. За цими результатами розраховувалися значення початкових швидкостей полімеризації. Приклади таких розрахунків наведено в табл. 3.1 і в табл. 3.2.

Таблиця 3.1

Склад полімеризаційної системи і результати кінетичних вимірювань.

Розчинник ІПС. Концентрації, моль л⁻¹: [M] = 5,00; [I] = 0,926

Час хв.	Дилатометри											
	1			2			3			4		
	h_t	α	M_t	h_t	α	M_t	h_t	α	M_t	h_t	α	M_t
0	980	0	5,000	2488	0	5,000	1152	0	5,000	1162	0	5,000
15	1042	0,017	4,917	2519	0,002	4,990	1195	0,012	4,942	1210	0,015	4,925
30	1098	0,032	4,842	2550	0,020	4,900	1267	0,031	4,846	1269	0,031	4,848
45	1158	0,048	4,761	2584	0,040	4,801	1326	0,047	4,767	1332	0,048	4,768
60	1221	0,065	4,677	2604	0,052	4,742	1385	0,068	4,688	1385	0,061	4,695
75	1280	0,080	4,598	2627	0,065	4,675	1440	0,078	4,614	1444	0,077	4,618
90	1334	0,095	4,525	2651	0,079	4,605	1514	0,098	4,514	1500	0,092	4,544
120	1428	0,120	4,399	2688	0,100	4,497	1597	0,120	4,403	1582	0,113	4,436
150	1539	0,150	4,250	2742	0,132	4,339	1698	0,147	4,268	1713	0,148	4,264
180	1665	0,184	4,081	2791	0,161	4,196	1803	0,175	4,127	1813	0,174	4,133
240	1832	0,229	3,857	2878	0,212	3,942	1996	0,227	3,868	2007	0,225	3,878
300	2097	0,270	3,594	2947	0,252	3,741	2151	0,269	3,660	2160	0,265	3,677
360	2185	0,323	3,383	3034	0,302	3,487	2333	0,317	3,415	2316	0,306	3,472
420	2309	0,357	3,217	3089	0,335	3,327	2466	0,353	3,237	2465	0,345	3,277
480	2413	0,384	3,077	3151	0,371	3,146	2586	0,385	3,076	2592	0,378	3,110
540	2538	0,418	2,909	3201	0,400	3,000	2697	0,415	2,927	2730	0,415	2,929
600	2639	0,445	2,774	3260	0,434	2,828	2798	0,442	2,791	2827	0,440	2,801

*Концентрація вихідного ПВ – 41,0 % ($d = 1, 1528 \text{ г/см}^3$)

Таблиця 3.2

Розрахунок величин, необхідних для визначення початкової швидкості полімеризації

Величини	Дилатометри			
	1	2	3	4
d	0,94	1,24	0,94	0,93
Δh_{100}	3726	1713	3726	3807
$[M]_0$	5,00	5,00	5,00	5,00
$\lg[M]_0$	0,699	0,699	0,699	0,699
$[I]_0$	0,926	0,926	0,926	0,926
$\lg[I]_0$	-0,0333	-0,0333	-0,0333	-0,0333
$\lg \beta$	0,00107	0,00102	0,00109	0,00102
V_0	$8,917 \cdot 10^{-5}$	$8,500 \cdot 10^{-5}$	$9,083 \cdot 10^{-5}$	$8,500 \cdot 10^{-5}$
$\lg V_0$	-0,4050	-4,070	-4,042	-4,070

- де: d – діаметр дилатометра, см;
 Δh_{100} – значення поділки катетометра при конверсії $\alpha = 1$;
 Δh_0 – значення поділки катетометра при конверсії $\alpha = 0$;
 $\operatorname{tg} \beta$ – тангенс кута нахилу початкової ділянки кінетичної кривої;
 V_0 – початкова швидкість полімеризації, моль л⁻¹ с⁻¹.

Як приклад, на рис. 3.1 зображена залежність значень поділок катетометра від часу для дилатометра 1. Для зручності час усюди береться в хвилинах. Графік демонструє, що перші п'ять точок (час 75 хв.) лягають на пряму, і їх можна використовувати для визначення h_0 . Екстраполяція прямої до $t = 0$ дає значення $h_0 = 980$.

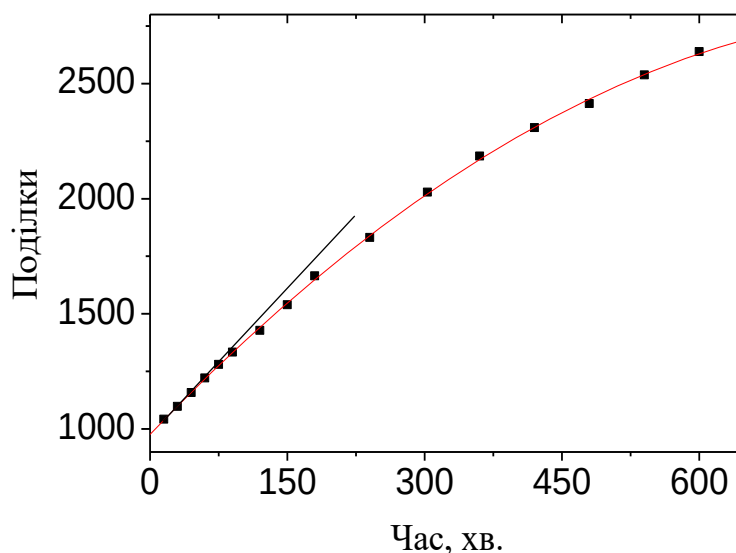


Рис. 3.1. Типовий графік залежності поділки катетометра – час

У деяких розчинниках прямолінійна ділянка графіка такої залежності була дуже короткою або взагалі відсутня. У цих випадках застосовували параболічну апроксимацію кривої залежності конверсії від часу (с. 83). Час на графіку взято у хвилинах, тому знайдене значення кутового коефіцієнта ділили на 60, щоб швидкість виражалася в л моль⁻¹ с⁻¹.

Графіки залежностей конверсій мономера і початкових швидкостей від часу показані на рис. 3.2.

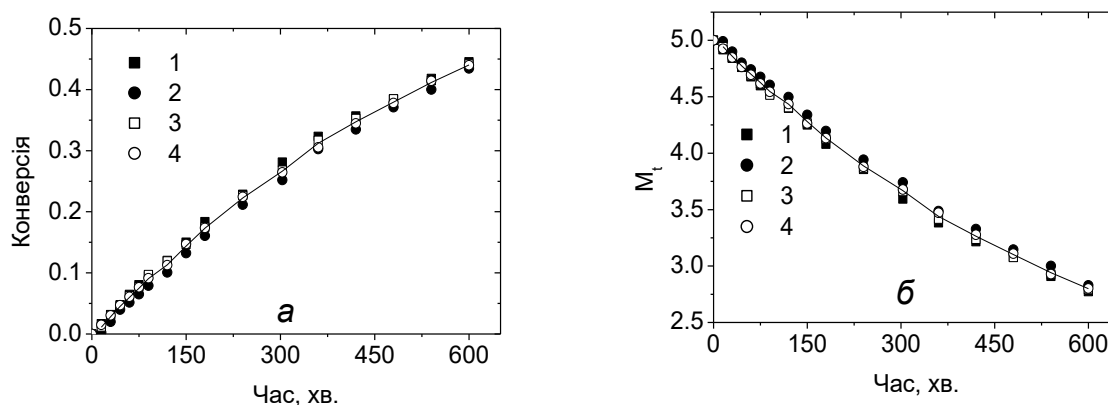


Рис. 3.2. Графіки залежностей конверсія мономера – час (а) і поточна концентрація мономера – час (б) для паралельних вимірювань у чотирьох дилатометрах за даними табл. 3.1; 1-4 – номери дилатометрів

Таким чином, при паралельних вимірюваннях у чотирьох дилатометрах з однаковим завантаженням компонентів при однакових умовах були отримані такі дані (табл. 3.3).

Таблиця 3.3

Конверсії мономера і початкові швидкості полімеризації ізопрену при паралельних вимірюваннях у розчині ІПС

Номер дилатометра	Конверсія за 10 год.	Початкова швидкість $V_0 \cdot 10^5$, моль л ⁻¹ с ⁻¹
1	0,445	8,917
2	0,434	8,500
3	0,442	9,083
4	0,440	8,500
$\bar{x}$	0,440	8,750
s	0,00465	0,144
s_x	0,00233	0,0722

За цими результатами розраховані середні арифметичні значення $\bar{x}$ і похибки методу, виконані відповідно до посібників [190, 191, с. 80] для розподілу Стюдента, яке використовується при невеликому числі вимірювань ($n = 2-5$).

Середня квадратична помилка окремого визначення для конверсії:

$$s = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} = 0,00465.$$

Середня квадратична помилка середнього арифметичного для конверсії:

$$s_{\bar{x}} = \frac{s}{\sqrt{n}} = 0,00233.$$

Відповідні величини для початкової швидкості: $s = 0,144 \cdot 10^{-5}$; $s_x = 0,0722 \cdot 10^{-5}$.

Приймаючи довірчу ймовірність $\sigma = 0,95$ згідно з довідковими таблицями [191, с. 165] вибрали коефіцієнт Стюдента $t_{0,95;4} = 3,18$. Істинне значення конверсії мономера знаходиться в інтервалі:

$$\alpha = 0,440 \pm t_{0,95;4} \cdot s_x = 0,440 \pm 3,18 \cdot 0,00223 = 0,440 \pm 0,007,$$

а істинне значення початкової швидкості (моль л⁻¹ с⁻¹) – в інтервалі:

$$V_0 = 8,750 \cdot 10^{-5} \pm t_{0,95;4} \cdot s_x = (8,750 \pm 3,18) \cdot 0,0722 \cdot 10^{-5} = (8,750 \pm 0,230) \cdot 10^{-5}.$$

Відносна похибка середнього арифметичного для конверсії:

$$\varepsilon_{відн} = (0,007/0,440) \cdot 100 = 1,68 \%,$$

для початкової швидкості:

$$\varepsilon_{відн} = (0,230/8,75) \cdot 100 = 2,62 \%.$$

Більш висока похибка при визначенні початкової швидкості реакції полімеризації пояснюється тим, що вона обчислюється при низьких конверсіях, де відносна похибка вимірювань вища.

3.1.2. Вплив неорганічних іонів на кінетику полімеризації.

Каталітичний вплив на розклад ПВ неорганічних іонів, перш за все феруму, оцінювали шляхом добавки комплексоутворювача динатрієвої солі етилендіамінтетраоцтової кислоти (трилон Б), яка зв'язує іони феруму, і аскорбінової кислоти. В її присутності розклад ПВ прискорюється внаслідок зворотного відновлення іонів Fe⁺³ в Fe⁺². Катіони окисного феруму Fe⁺³ утворюються після реакції закисного феруму Fe⁺² з ПВ [192]. Як видно з

рис. 3.3, обидві добавки практично не впливають на швидкість полімеризації. Це свідчить про те, що каталітичні кількості іонів металів відсутні й не впливають на швидкість розкладу ПВ. Сліди кислоти (соляна) і лугу (гідроксид натрію) також не змінюють вид кінетичних кривих.

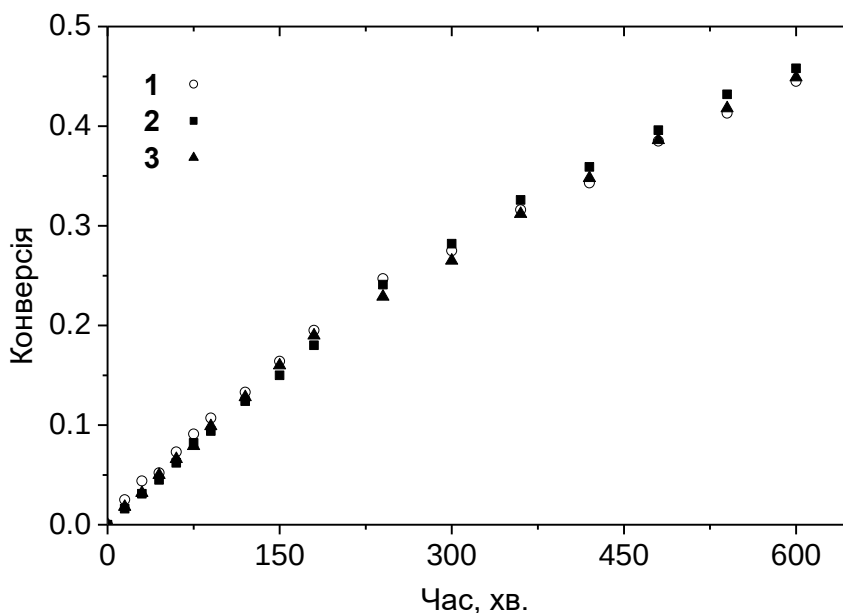


Рис. 3.3. Полімеризація ізопрену в розчині ІПС у присутності добавок трилону Б і аскорбінової кислоти. Добавка, моль/моль ПВ: 1 – без добавок; 2 – аскорбінова кислота 0,004; 3 – трилон Б 0,001

3.2. Полімеризація ізопрену в різних класах розчинників. Розчинник впливає на реакцію полімеризації двояким чином: як середовище, що спричиняє селективну та неселективну сольватацію компонентів системи, та як агент, який може брати участь у хімічних перетвореннях у полімеризаційній системі. В цьому розділі буде розглянуто перший аспект впливу розчинника – вплив його як середовища на кінетичні параметри полімеризації ізопрену і деяких інших мономерів.

3.2.1. Полімеризація в розчинах нижчих аліфатичних спиртів. Нижчі аліфатичні спирти становлять найбільший інтерес для отримання олігомерів ОРД. За базовий взято ІПС, який використовується в промисловому процесі синтезу під дією ПВ найбільше поширених олігобутадієнів марки Poly-bd [36].

У подальшому параметри процесу, знайдені в різних розчинниках, і властивості олігодієнів оцінювали в порівнянні з процесом полімеризації з використанням ПС як розчинника. Температура полімеризації в усіх дослідях 90 °С.

На рис. 3.4 зображені графіки залежності конверсії ізопрену в розчинах аліфатичних спиртів C_1 - C_3 . Ці залежності демонструють, що вони близькі для всіх наведених спиртів, хоч залежність для ПС розташовується трохи нижче.

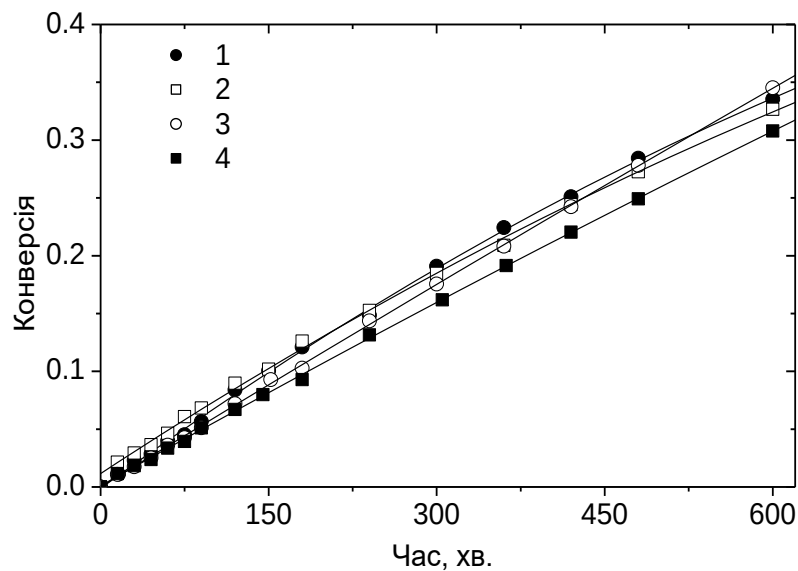


Рис. 3.4. Кінетика полімеризації ізопрену в спиртах C_1 - C_3 :

1 – метиловий, 2 – етиловий, 3 – пропіловий, 4 – ізопропіловий

Кінетичні залежності для ізомерних бутилових спиртів наведені на рис. 3.5.

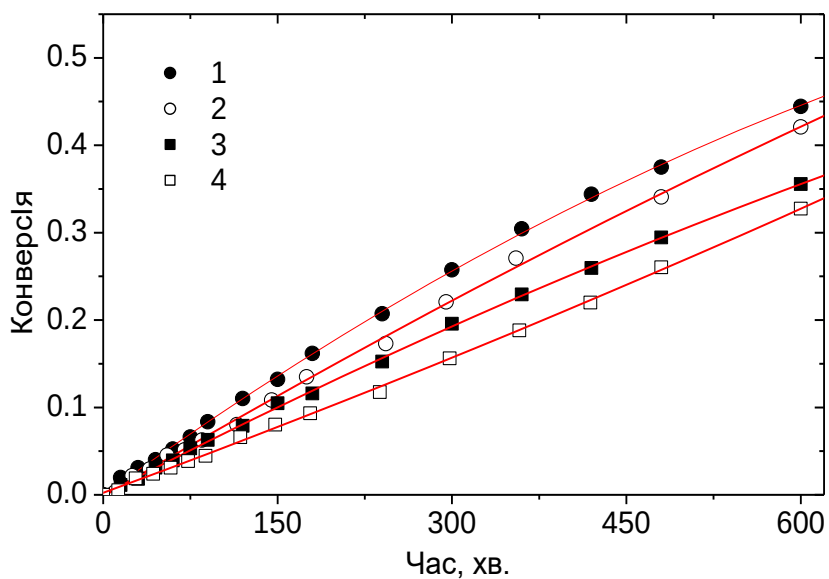


Рис. 3.5. Кінетика полімеризації ізопрену в бутилових спиртах:

1 – н-бутиловий, 2 – ізобутиловий, 3 – втор-бутиловий, 4 – трет-бутиловий

З представлених графіків видно, що первинні бутилові спирти (н-бутиловий і ізобутиловий) більш активні, ніж вторинний і третинний бутилові спирти.

Залежність конверсії від часу при полімеризації ізопрену в амілових (пентилових) спиртах наведена на рис. 3.6.

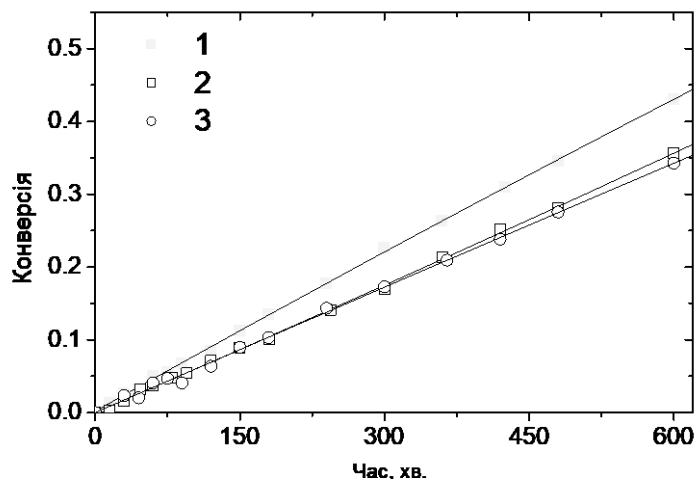


Рис. 3.6. Кінетика полімеризації ізопрену в ізомерних амілових спиртах:

1- н-аміловий, 2 – ізоаміловий, 3 – трет-аміловий

У даному досліді н-аміловий спирт також значно активніший за його ізомери.

Порівняльна ефективність спиртів C_1 - C_5 щодо початкової швидкості полімеризації та конверсії мономера представлена на рис. 3.7.

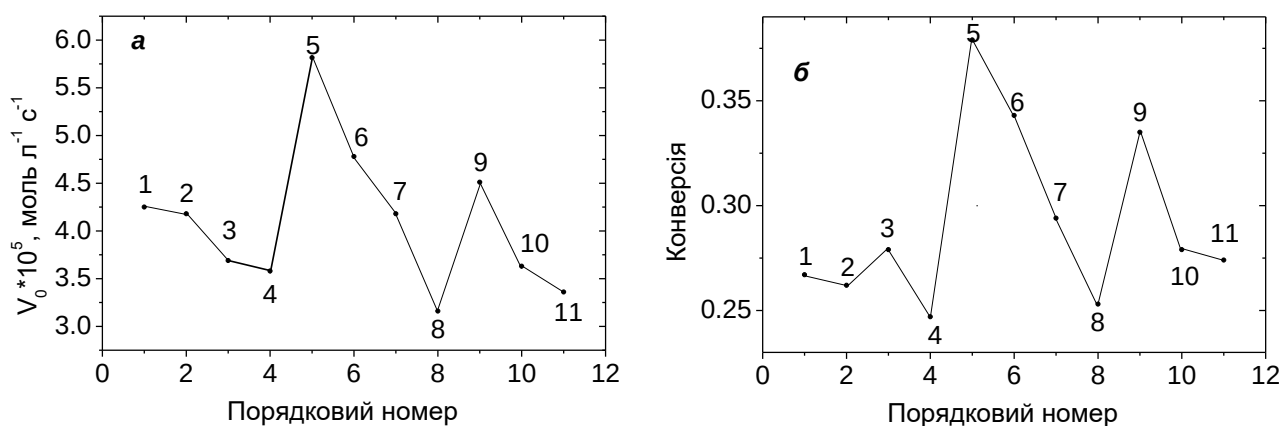


Рис. 3.7. Залежність початкової швидкості полімеризації (а) і конверсії ізопрену за 6 год. (б) для нижчих аліфатичних спиртів. Спирти:

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

З рис. 3.7 видно, що ефективність нижчих спиртів C_1 - C_3 незначно падає з подовженням ланцюга, дещо більше в ізопропіловому спирті. В бутилових спиртах початкова швидкість полімеризації і конверсія олігомера зменшуються при переході від нормального спирту до третинного. Схожа, але менш явно виражена залежність, спостерігається і для амілових спиртів. Щодо швидкості полімеризації н-бутиловий спирт і виходу олігомера виявився значно ефективнішим за всі інші спирти, в тому числі й за ізомерні бутилові спирти.

3.2.2. Полімеризація в інших спиртах. Разом із спиртами аліфатичного ряду були досліджені деякі інші спирти: циклогексиловий, бензиловий та аліловий. Результати полімеризації в цих спиртах наведені на рис. 3.8. Тут потрібно відзначити дуже високу активність бензилового спирту, але швидкість полімеризації з часом падає і через 10 год. конверсія сягає межі. Трохи менш активний циклогексиловий спирт, однак зростання конверсії в ньому має місце і після 10 год. Про аліловий спирт буде сказано нижче: його можна розглядати як мономер із функціональною групою.

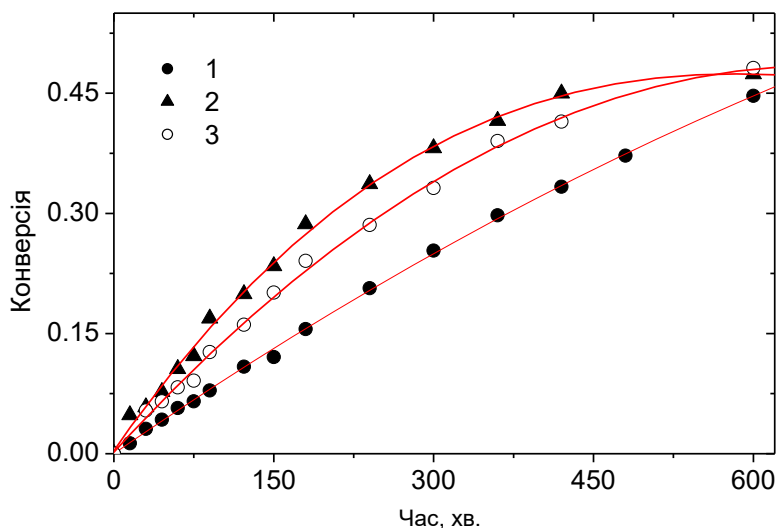


Рис. 3.8. Кінетика полімеризації ізопрену в спиртах:

1 – аліловий, 2 – бензиловий, 3 – циклогексиловий

У табл. 3.4 наведені початкові швидкості полімеризації і конверсії мономера у спиртах, що досліджувалися, а також для етероспирту етилцелозольву і двох поширених гліколей. Початкові швидкості і конверсії мономера по відношенню до відповідних величин в ІПС демонструють широкий інтервал цих величин.

Таблиця 3.4

Конверсія мономера і початкова швидкість полімеризації в розчинах спиртів. Концентрація мономера 3,6 моль л⁻¹, ініціатора 0,6 моль л⁻¹

Спирт	Початкова швидкість $V_0 \cdot 10^5$, моль л ⁻¹ с ⁻¹		Конверсія мономера α за 6 год.	
	величина	% до швидкості в ІПС	величина	% до конверсії в ІПС
Метиловий	4,25	119	0,267	108
Етиловий	4,18	117	0,262	106
Пропіловий	3,69	103	0,279	113
Ізопропіловий	3,58	100	0,247	100
н-Бутиловий	5,815	163	0,379	153
ізо-Бутиловий	4,78	134	0,343	139
втор-Бутиловий	4,18	117	0,294	119
трет-Бутиловий	3,16	88	0,253	102
н-Аміловий	4,51	126	0,335	136
ізо-Аміловий	3,63	102	0,279	113
трет-Аміловий	3,36	94	0,274	111
Циклогексиловий	5,52	154	0,380	154
Бензиловий	8,73	244	0,442	179
Аліловий	6,51	182	0,395	160
Етилцелозольв	5,36	150	0,313	127
Етиленгліколь	1,27	36	0,080	32
1,4-Бутандіол	1,14	32	0,072	29

Для визначення впливу другої функціональної групи в спирті була проведена полімеризація ізопрену в етилцелозольві (моноетиловий етер етиленгліколю), етиленгліколі та 1,4-бутандіолі. Графіки представлені на рис. 3.9.

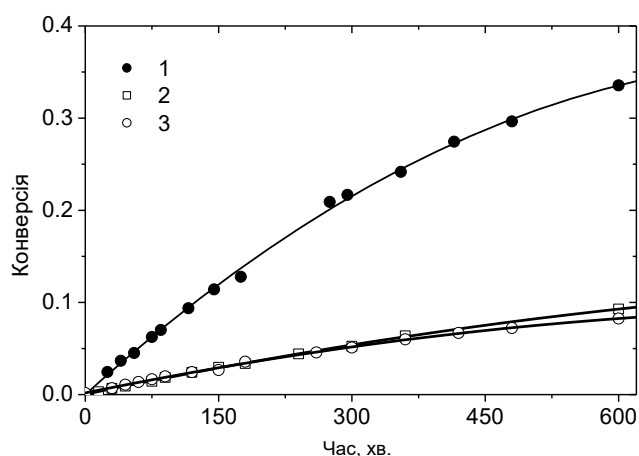


Рис. 3.9. Кінетика полімеризації ізопрену в етилцелозольві (1), етиленгліколі (2) та 1,4-бутандіолі (3)

Як видно з графіків, введення у спирт другої гідроксильної групи значно уповільнює полімеризацію. Наявність етерної групи в етилцелозольві, навпаки, суттєво прискорює полімеризацію: початкова швидкість і конверсія становлять 150 і 127 % до відповідних величин для ІПС.

3.2.3. Полімеризація у розчинах кетонів. Кетони є поширеними розчинниками в радикальній полімеризації, в тому числі і при синтезі олігодієнів. З огляду на доступність і низьку температуру кипіння (ацетон), дослідження їх як розчинників при полімеризації з ПВ має теоретичний і практичний інтерес. Полімеризацію ізопрену в розчинах кетонів здійснювали в тих же умовах, що і в розчинах спиртів. Результати ілюструє рис. 3.10.

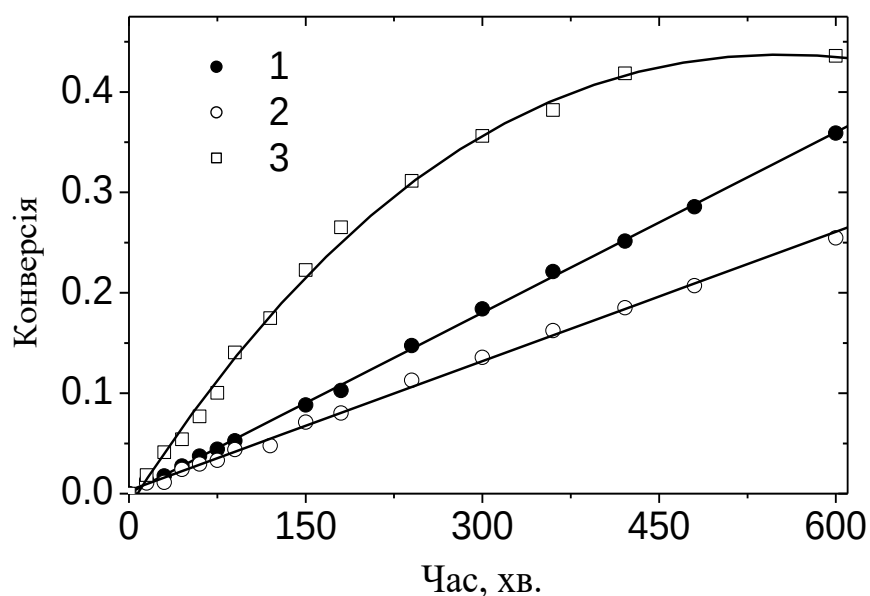


Рис. 3.10. Кінетика полімеризації ізопрену в кетонах: 1 – ацетон, 2 – метилетилкетон, 3 – циклогексанон

З рис. 3.10 видно, що залежності конверсії ізопрену від часу в межах 10 год. в ацетоні і метилетилкетоні (МЕК) лінійні, причому ацетон ефективніший за МЕК. У циклогексаноні початкова швидкість дуже велика, але, як і в деяких подібних дослідах, через 10 год. конверсія досягає граничного значення.

3.2.4. Полімеризація в інших розчинниках

Полімеризація в етерах. Етери досить активні сполуки в кислотно-основних взаємодіях завдяки наявності неподілених пар електронів на атомі оксигену. Результати полімеризації в етерах представлені на рис. 3.11а.

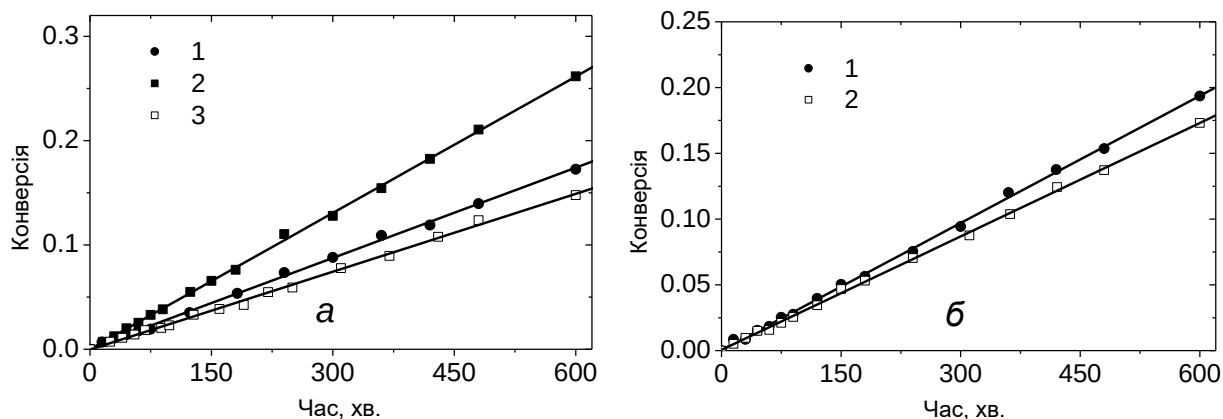


Рис. 3.11. Кінетика полімеризації ізопрену в етерах
(а): 1 – діетиловий етер, 2 – тетрагідрофуран, 3 – діоксан;
в естерах (б): 1 – етилацетат, 2 – бутилацетат

Як видно з рис. 3.11а, взяті для дослідження етери малоактивні в реакції полімеризації ізопрену, хоч ТГФ має помітно вищу активність.

Полімеризація в естерах. Естери мають два атоми кисню (з подвійним і простим зв'язками), які здатні до сильних електронних взаємодій, що добре відомо з їхньої здатності утворювати водневі зв'язки. Результати полімеризації ізопрену в естерах представлені на рис. 3.11б. З цього рисунку видно, що, незважаючи на потенційну можливість до сильної взаємодії, естери як активатори полімеризації ізопрену виявилися ще менш активними за етери. Їхня активність лиш незначно перевищує активність вуглеводнів.

Полімеризація у хлорвмісних розчинниках. Зважаючи на значну ефективність хлоралю як активуючої добавки при полімеризації дієнів під дією ПВ (розділ 6.4.1), було зроблено спробу підвищити конверсію ізопрену, використовуючи ряд хлорвмісних розчинників. Виявилося, що найбільш доступні розчинники, які не містять кисню (хлористий метилен, хлороформ, тетрахлоретан (ТХМ), 1,2-дихлоретан), малоефективні в процесі полімеризації. Це видно з кінетичних кривих полімеризації ізопрену в цих розчинниках, які зображені на рис. 3.12. У табл. 3.5 наведені дані щодо полімеризації ізопрену в цих розчинниках.

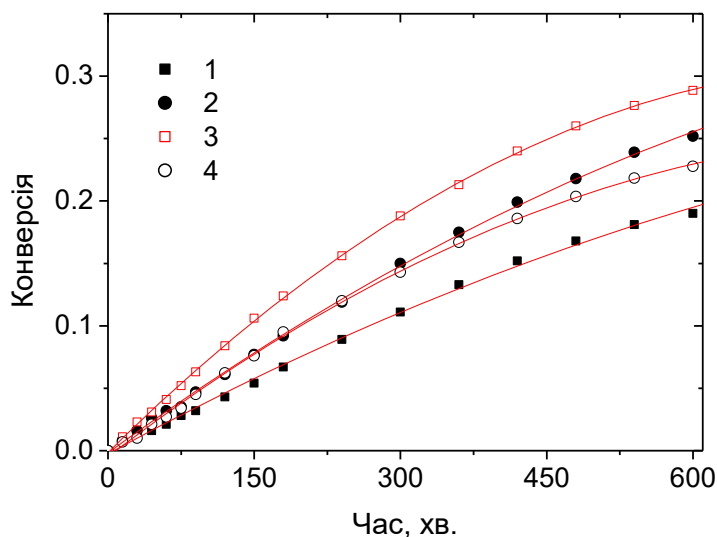


Рис. 3.12. Кінетика полімеризації ізопрену в хлорвмісних розчинниках:

1 – хлористий метилен; 2 – хлороформ; 3 – ТХМ; 4 – 1,2-дихлоретан

Таблиця 3.5

Полімеризація ізопрену в хлорвмісних розчинниках

Розчинник	Конверсія за 10 год.	Початкова швидкість $V_0 \cdot 10^5$, моль л ⁻¹ с ⁻¹
Хлористий метилен	0,288	5,08
Хлороформ	0,228	6,55
ТХМ	0,190	3,59
1,2-Дихлоретан	0,252	4,82

З табл. 3.5 виходить, що в більшості розчинників конверсія мономера за 10 год. становить 19-29% і значно нижче конверсії в розчинах спиртів. Конверсія зростає в ряду ТХМ → хлороформ → 1,2-дихлоретан → хлористий метилен. Отже атом хлору в зазначених розчинниках не проявляє активності при взаємодії з ПВ.

Рис. 3.12 демонструє, що хлорметани не сильно відрізняються за активністю між собою і малоефективні як розчинники в реакції полімеризації ізопрену. На цьому тлі вкрай неефективним виявився ТХМ, в якому за 10 год. конверсія мономера становила лише 19 %.

Полімеризація у вуглеводнях. В експериментах як розчинники були вибрані окремі вуглеводні з ряду алканів, циклоалканів, алкенів і деякі ароматичні вуглеводні. Кінетичні криві полімеризації ізопрену представлені на рис. 3.13.

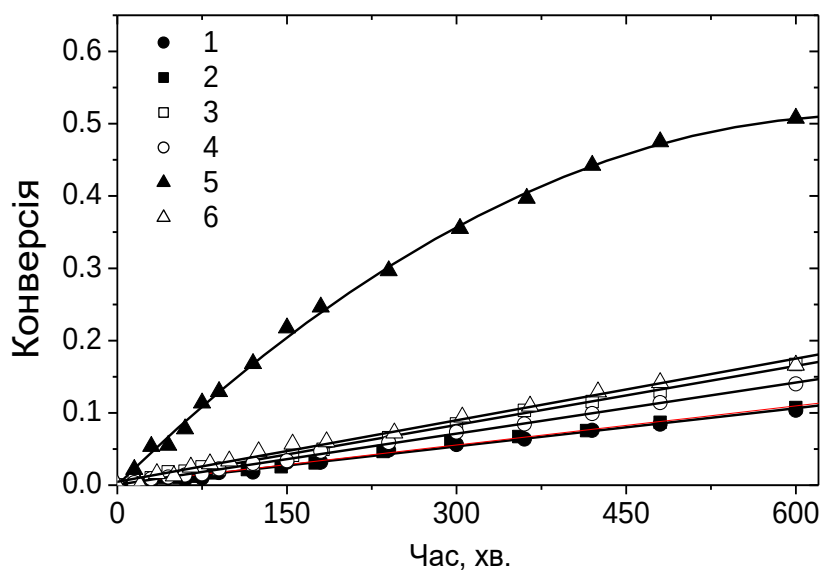


Рис. 3.13. Кінетика полімеризації ізопрену у вуглеводнях: 1 – гексан, 2 – циклогексан, 3 – бензол, 4 – толуол, 5 – циклогексен, 6 – октен

Рис. 3.13 демонструє, що вуглеводні як розчинники вкрай інертні в реакції полімеризації ізопрену під дією ПВ. Результати з гексаном і циклогексаном практично збігаються і є найнижчими з усіх досліджених розчинників щодо початкової швидкості і конверсії мономера. На цій підставі можна припустити, що згадані розчинники мінімально впливають на взаємодію компонентів у системі.

Наступна пара розчинників (бензол і толуол) є ароматичними вуглеводнями. Незважаючи на здатність взаємодіяти з іншими сполуками за донорно-акцепторним механізмом, вони також малоактивні у зазначеному процесі. Толуол інертніший за бензол, хоч і має рухомий атом гідрогену в метильній групі.

Третя пара вибраних розчинників – олефіни октен і циклогексен. Октен також виявився малоефективною добавкою. Циклогексен, навпаки, показав велику початкову швидкість полімеризації, що, вірогідно, пов'язано з його епоксидуванням пероксидом водню.

Полімеризація в деяких розчинниках інших класів. Для надійності кореляції між початковою швидкістю полімеризації і властивостями розчинника було досліджено вплив ряду розчинників різних класів. Тому була проведена полімеризація ізопрену в деяких розчинниках, які не відносяться до наведених вище класів. Це ацетонітрил, N-метилпіролідон, диметилформамід, оцтова кислота.

Кінетичні криві полімеризації в цих розчинниках зображені на рис. 3.14.

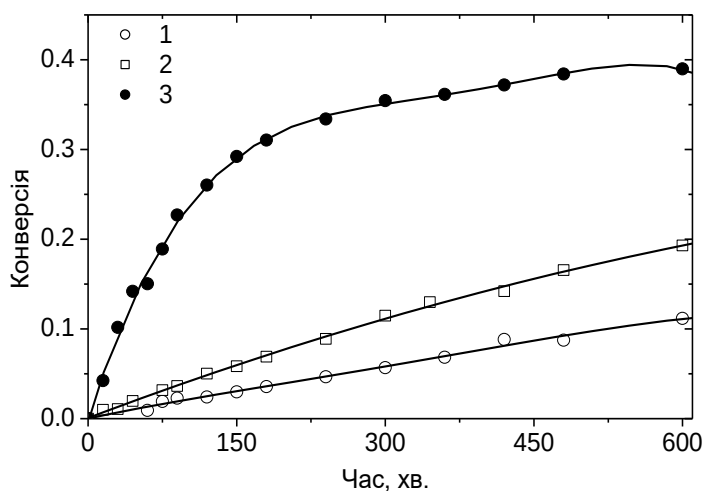


Рис. 3.14. Кінетика полімеризації ізопрену в розчинниках:

1 – диметилформамід, 2 – ацетонітрил, 3 – оцтова кислота

Полімеризація в N-метилпіролідоні має специфічну особливість: протягом перших двох годин об'єм системи дещо збільшувався, що свідчить, ймовірно, про реакцію розчинника з ПВ. Далі об'єм починає зменшуватися, тобто починається полімеризація, але через таку особливість використати ці дані для кореляції неможливо. Слід також зазначити, що полімеризація в ДМФА дуже повільна – майже на рівні інертних вуглеводнів. Полімеризація в оцтовій кислоті також нетипова: спочатку йде дуже швидке зростання конверсії мономера, а потім вона уповільнюється і через 10 год. практично сягає граничного значення, нижчого порівняно зі спиртами.

3.2.5. Полімеризація фракції C₄ продуктів піролізу нафти. Піролізні фракції продуктів переробки нафти C₄ і C₅ є багатим джерелом дієнових мономерів. Вміст бутадієну у фракції C₄ становить 20-70%, ізопрену, піперілену і циклопентадієну у фракції C₅ - до 50% в сумі [193, 194]. Процес полімеризації дієнів у складі фракції представляє беззаперечний практичний інтерес з точки

зору зменшення виробничих витрат за рахунок виключення процесу виділення бутадієну, а також теоретичний інтерес, спрямований на з'ясування ролі розчинника в радикальній полімеризації. Зазначені фракції можуть розглядатися як розчини дієнів у вуглеводневих розчинниках. З огляду на те, що основним процесом отримання олігодієнів радикальною полімеризацією є полімеризація в розчинах з подальшою регенерацією розчинників, полімеризація дієнів у фракціях буде відрізнятися тільки специфікою розчинника. З метою дослідження впливу розчинника була проведена радикальна полімеризація зазначених фракцій під дією ПВ [195].

Як джерело бутадієну обрана фракція C₄ Калуського олефінового заводу концерну «Оріана». Фракція містить 47,6% бутадієну, 45,0 % бутенів (в т.ч. 26,1 % ізобутилену), ізомери бутану і незначні домішки вуглеводнів C₃ і C₅.

Результати полімеризації фракції C₄ наведені в табл. 3.6.

Таблиця 3.6

**Полімеризація і кополімеризація фракції C₄. Температура 90 °С,
тривалість 10 год. (В-бутадієн, К – комономер, І - ініціатор)**

Дослід	Ініціатор (вміст активного кисню, %)	Комоно- мер	Концентрація, мол/л			Мольне відношення		Вихід по бутадієну (сумі мономерів), %
			бутадіє- ну [В]	комоно- мера [С]	ініціа- тора [І]	[С]/[В]	{[В]+[С]}/ [І]	
1	Гіперіз (9,3)	-	5,12	-	0,625	-	8,2	72,8
2	ПМЕК (9,8)	-	5,17	-	0,658	-	7,9	32,1
3	ГПЦ крист. (14,5)	-	5,73	-	0,158	-	36	14,2
4	ГПЦ рідкий (6,5)	-	5,23	-	0,397	-	13	18,1
5	ПВ (15,5)	-	5,24	-	0,944	-	5,6	19,0
6	ПВ+етанол	-	4,03	-	0,752	-	5,4	36,6
7	ПВ+цикло- гексанон	-	4,08	-	0,821	-	5,0	93,9
8	АЦП (11,0)*	-	5,22	-	0,399	-	15,4	34,7
9	Гіперіз (9,3)	Ізопрен	2,99	3,97	0,481	1,33	14,5	68,0
10	Те ж	Піперилен	2,95	4,04	0,488	1,37	14,3	45,4
11	Те ж	Стирол	2,86	3,62	0,503	1,26	12,8	82,2
12	Те ж	Акрило- нітрil	4,84	1,17	0,453	0,241	13,3	76,6
13	Те ж	МАК**	4,74	1,01	0,516	0,213	11,1	94,4
14	Те ж	ММА	3,36	3,06	0,532	0,911	12,1	54,0
15	Те ж	МЕГ	5,06	0,190	0,555	0,038	9,4	75,4
16	Те ж	Вінілаце- тат	3,41	3,50	0,488	1,03	14,1	28,0

*70 °С; вміст азоту; **Кополімер – твердий продукт; МАК – метакрилова кислота; ММА - метилметакрилат

Як і слід було очікувати за результатами полімеризації ізопрену в вуглеводнях під дією ПВ, конверсія олігомера за 10 год. у фракції С₄ дорівнювала (дослід 5) всього 19 % у перерахунку на бутадієн. Отже за відсутності полярного розчинника процес практично неприйнятний. Добавка етанолу в кількості 30 об. % (дослід 6) підвищує вихід майже вдвічі. Малоефективними виявилися також такі ініціатори, як попередньо синтезовані пероксиди МЕК і циклогексанону (досліди 2-4), додані до фракції С₄. Якщо ж додавати ПВ і циклогексанон до фракції окремо, що сприяє утворенню пероксидів циклогексанону *in situ*, то вихід зростає до 93,9% (дослід 7). Проте слід брати до уваги, що добавки спричиняють розведення фракції і тим самим значні технологічні труднощі.

У табл. 3.6 наведені дані, які свідчать, що використання гіперізу (досліди 1, 9-16) дає цілком задовільні виходи олігомерів, особливо при кополімеризації з акриловими мономерами. Ці олігомери містять до 0,6 % гідроксильних груп. Можливо, доцільно використовувати ініціювальну суміш ПВ і гіперізу, в якій, як буде показано нижче, функціональність олігомерів за гідроксильними групами помітно зростає порівняно з одним гіперізом.

Деякі властивості продуктів полімеризації фракції С₄ наведені в табл. 3.7.

Таблиця 3.7

Властивості продуктів полімеризації піролізної фракції С₄

Зразок	Густина, кг/м ³	В'язкість характер., м ³ /кг	В'язкість динамічна, Па с	Температура склування, °С	Мас. доля функц. груп, %		Мол. маса $\bar{M}_n$
					гідрок- сильних	карбок- сильних	
1	952	0,66	0,482	-95	0,70	—	815
2	938	0,65	—	—	1,38	—	—
3	—	—	—	-85	1,41	—	—
4	962	0,77	—	-75	0,94	—	—
5	—	—	—	-65	—	—	—
6	919	—	—	-80	—	—	—
7	957	0,51	0,476	-85	—	5,42	—
8	—	—	—	—	0,74	—	—
9	925	0,65	—	-65	1,62	—	—
10	945	0,62	—	—	1,28	—	—
11	976	—	8,55	—	1,04	—	850

Продовження табл. 3.7

12	1006	0,84	—	-40	—	—	1040
13	—	—	—	—	0,68	12,2	—
14	1020	1,61	—	-40	—	—	795
15	979	0,62	0,810	-70	0,52	—	—
16	988	0,45	—	—	1,90	—	—

Молекулярні маси олігомерів, визначені методом гель-проникаючої хроматографії, виявилися істотно нижчими, ніж молекулярні маси олігодієнів, отриманих на індивідуальних мономерах (1500-3000). Це свідчить про значну специфіку полімеризації бутадієну в складі фракції, що пов'язано, очевидно, з активністю реакцій передачі ланцюга і кополімеризацією з бутенами. За консистенцією олігомери і коолігомери бутадієну є рідкими каучуками, хоч і низьков'язкими. Температура склування коливається від -95 °С для олігомера, отриманого з гіперізом, до -40 °С в кополімерах з АН і ММА.

При полімеризації фракції піролізу С₅ ПВ як ініціатор неефективний так само, як і при полімеризації фракції С₄. У цьому випадку доцільно брати також гіперіз, який дозволяє в ряді випадків отримати вихід продукту полімеризації до 72 % в перерахунку на суму дієнових мономерів. Але це тверді продукти, так звані нафтополімерні смоли, які мають свої області застосування, не пов'язані з наявністю функціональних груп [196].

3.3. Залежність кінетичних параметрів полімеризації ізопрену від типу розчинника. Використання рівнянь лінійної кореляції

Для з'ясування властивостей розчинників, які визначають кінетичні параметри процесу полімеризації ізопрену, було застосовано метод багатопараметрової кореляції відповідно до методичних підходів, викладених в експериментальній частині (розділ 1.2.2). Полімеризацію здійснювали при 90 °С. Полімеризаційна суміш мала однакове відношення $[M]/[I] = 6$, незалежно від розчинника, при концентраціях ізопрену 3,60 моль л⁻¹ і ПВ 0,60 моль л⁻¹. Початкову швидкість полімеризації знаходили за формулою (2.7) з графіка залежності конверсії від часу полімеризації, приймаючи величину контракції ізопрену 34,5 мл/моль при 90 °С [53].

Початкова швидкість полімеризації V_o пропорційна константі швидкості полімеризації K_p і відображає вплив розчинника на всі стадії процесу, в тому числі і на розклад ініціатора (розділ 1.2.1). Тому до неї правомірно застосувати принцип лінійності вільних енергій. Початкові швидкості полімеризації V_o знайдені з початкових ділянок кінетичних кривих. Ці величини в різних розчинниках визначені в попередньому розділі і зібрані в табл. 3.8.

Як свідчать табличні дані, величини V_o варіюють залежно від розчинника в межах одного порядку: від $\sim 1 \cdot 10^{-5}$ л моль $^{-1}$ с $^{-1}$ (етилацетат, діетиловий ефір, гексан, толуол) до $(8-9) \cdot 10^{-5}$ л моль $^{-1}$ с $^{-1}$ (циклогексанон, бензиловий спирт). Найнижчі початкові швидкості V_o полімеризації ізопрену спостерігаються в розчинах вуглеводнів та естерів, найвищі – у розчинах більшості спиртів. Однак не вдалося встановити чіткого зв'язку між значеннями V_o та окремими властивостями розчинників, такими як полярність, поляризуємість, основність, електрофільність, параметр розчинності, молярний об'єм розчинника. Відзначимо, що в ряду спиртів важливим фактором є також їхня хімічна будова. Наприклад, для бутилових спиртів V_o змінюється в такому порядку: н-бутанол > ізо-бутанол > втор-бутанол > трет-бутанол. Звідси виходить, що швидкість полімеризації, яку ініціює ПВ, залежить від спільного впливу різних властивостей розчинників. ПВ є активною речовиною як з боку неспецифічних (полярність, діелектричні властивості), так і специфічних взаємодій. ПВ є кислотою, яка активно взаємодіє з лугами, даючи відповідні солі. Кислотна дисоціація молекул ПВ дає частинки, які схильні до подальших взаємодій, як з самим ПВ, так і з іншими компонентами системи. Його хімічна структура дозволяє виступати як донором, так і акцептором водневих зв'язків. Тому ПВ може вступати з розчинниками в різноманітні взаємодії шляхом як специфічної, так і неспецифічної сольватації. Відповідно до принципу ЛВЕ [75, 76] загальна зміна вільної енергії в системі визначається як сума окремих взаємoneзалежних енергетичних ефектів (розділ 1.2.2).

Таблиця 3.8

**Початкові швидкості полімеризації ізопрену в різних розчинниках
 $V_0 \cdot 10^5$, л моль⁻¹ с⁻¹, експериментальні та розраховані по рівнянню (3.3)
 значення $5 + \lg V_0$**

Ч.ч.	Розчинник	Конверсія мономера за 6 год.	$V_0 \cdot 10^5$, л моль ⁻¹ с ⁻¹	Значення $5 + \lg V_0$		
				експеримент	розрахунок	$\Delta \lg V_0$
1	Метанол	0,267	4,248	0,6282	0,7478	0,0902
2	Етанол	0,262	4,175	0,6207	0,6759	0,0552
3	<i>n</i> -Пропанол	0,279	3,687	0,5667	0,6640	0,0973
4	Ізопропанол	0,247	3,576	0,5534	0,5659	0,0125
5	<i>n</i> -Бутанол	0,379	5,815	0,7647	0,6828	-0,0819
6	Ізобутанол	0,343	4,779	0,6793	0,6022	- 0,0771
7	<i>втор</i> -Бутанол	0,294	4,183	0,6215	0,5464	- 0,0751
8	<i>трет</i> -Бутанол	0,253	3,163	0,5001	0,4022	- 0,0979
9	<i>n</i> -Пентанол	0,335	4,506	0,6538	0,6724	0,0186
10	<i>трет</i> -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-Етоксистеранол	0,313	5,365	0,7296	0,7920	0,0624
15	Ацетон*	0,270	3,591	0,5552	0,2135	-0,3417
16	2-Бутанон*	0,208	2,897	0,4619	0,2343	-0,2277
17	Циклогексанон*	0,407	8,300	0,9191	0,3338	-0,5853
18	Діетиловий ефір	0,124	1,079	0,0330	0,1154	0,0824
19	Тетрагідрофуран	0,152	2,047	0,3111	0,2905	-0,0206
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
*Дані, виключені з розрахунку						

Сумарний результат впливу розчинника визначається за допомогою лінійних рівнянь вільної енергії в окремих процесах Δg_i , що враховують відповідні зміни. У літературі описано ряд таких рівнянь і використаних в них шкал характеристик розчинників. У даній роботі для опису взаємодій ПВ з розчинниками різної природи вибрано розширене шестипараметрове лінійне рівняння типу Коппеля-Пальма (розділ 1.2.2) [76]:

$$\lg Y = a_0 + a_1 f(n^2) + a_2 f(\varepsilon) + a_3 B + a_4 E_T + a_5 \delta^2 + a_6 V_M \quad (3.1)$$

У рівнянні: Y – характеристика процесу, яка досліджується (тут початкова швидкість полімеризації V_0); функції $f(n^2)$ і $f(\varepsilon)$, які визначають здатність до поляризації і полярність рідини, відповідальні за неспецифічну сольватацію; B – основність за Пальмом [77] і E_T – параметр електрофільності Райхардта [74], які визначають кислотно-основні (специфічні) взаємодії, відповідальні за специфічну сольватацію; δ^2 – квадрат параметра розчинності Гільдебранда, рівний енергії когезії (самоасоціації) рідкої фази, який відіграє важливу роль у радикальних процесах (ефект клітини); V_M – молярний об'єм розчинника. Необхідні для розрахунків значення відповідних характеристик розчинників взяті з літератури [78, 79].

При узагальненні експериментальних даних за допомогою рівняння (3.1) для досліджених 25 розчинників отримано шестипараметрове рівняння з незадовільно низьким значенням множинного коефіцієнта кореляції $R = 0,7417$. Тому було проведено, відповідно до рекомендації [197], послідовне виключення з розгляду даних, які найбільше відхиляються, до досягнення прийняттого значення $R \geq 0,95$. Після виключення циклогексанону значення R зросло до 0,9249, після виключення ацетону – до 0,9465 і 2-бутанону – до 0,9617. Дані для решти 22 розчинників з прийнятною точністю узагальнюються шестипараметровим рівнянням:

$$\begin{aligned} 5 + \lg V_0 = & -2,2434 + (2,5526 \pm 0,7498)f(n^2) - (1,5185 \pm 0,600)f(\varepsilon) - \\ & - (0,0013 \pm 0,0003)B + (0,0417 \pm 0,0108)E_T + (0,0005 \pm 0,0004)\delta^2 + \\ & + (0,0042 \pm 0,0017)V_M \end{aligned} \quad (3.2)$$

з $R = 0,9637$ і середньоквадратичною помилкою $s = \pm 0,0784$.

Необхідність виключення кетонів вказує на особливий механізм ініціювання ПВ у їхніх розчинах. Дійсно, відомо, що ПВ утворює з кетонами гідроксилвмісний гідропероксид [93], а циклогексанон – змішаний пероксигідропероксид. У роботі [197] вивчені полімеризація ізопрену в розчині ацетону і особливості ініціювання в цій системі, а в роботі [198] проведено аналогічне дослідження з циклогексаноном. Встановлено, що у цих розчинниках ініціювання здійснюється первинними радикалами, які утворюються при

розкладі відповідних (гідрокси)пероксидів. Метод багатопараметрової кореляції дозволив чітко виявити цю особливість кетонів, що свідчить про його ефективність до передбачення впливу розчинника на реакцію полімеризації.

Низькі значення парних коефіцієнтів кореляції V_0 з окремими членами рівняння r_i , які дорівнюють відповідно 0,1750; 0,573; 0,448; 0,641; 0,583 і 0,277, підтверджують висловлену вище думку про неможливість узгодження даних по V_0 у різних розчинниках з будь-яким одним параметром розчинника. Це свідчить про складний комплексний характер взаємодії в системі, що досліджувалася. Із загальних міркувань можна лише припустити максимальну залежність швидкості процесу полімеризації ізопрену від полярності розчинників та їхньої здатності до електрофільної сольватації. У той же час низькі значення r_i і великі стандартні відхилення коефіцієнтів при таких членах, як поляризуємість або V_M , вказують на їхню ймовірну незначущість. Тому була проведена відповідно до рекомендації [199] перевірка значущості впливу окремих членів рівняння (3.2) на величину $\lg V_0$ шляхом їхнього почергового виключення з визначенням щоразу нових значень коефіцієнта кореляції R для отриманих рівнянь з меншим числом членів. У разі, якщо при цьому значення R знижуються незначно, вплив відповідних членів на процес сольватації ПВ вважали несуттєвим. Таким чином була встановлена незначущість членів з δ^2 ($R = 0,9448$) і V_M ($R = 0,9484$). Отже вплив розчинника на сольватацію ПВ і, відповідно, на початкову швидкість полімеризації ізопрену з прийнятною точністю може бути описаний чотиріпараметровим рівнянням (3.3):

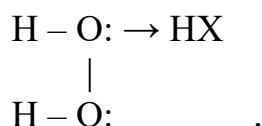
$$5 + \lg V_0 = -1,9468 + (3,3427 \pm 0,7955)f(n^2) - (1,3027 \pm 0,6434)f(\varepsilon) + \quad (3.3) \\ + (0,0011 \pm 0,0004)V + (0,0432 \pm 0,0065)E_T,$$

де: $R = 0,9484$; $s = \pm 0,0906$.

Подальше виключення будь-якого з членів рівняння більш істотно погіршує кореляцію. Особливо помітно на неї впливає виключення параметра E_T (у трьохпараметровому рівнянні R дорівнює всього 0,8351).

Як видно з табл. 3.8, розбіжності між експериментальними і розрахунковими значеннями $\lg V_0$ у більшості випадків (за винятком розчинників, що не враховуються, а саме кетонів) вкладаються з похибкою у межах $s = \pm 0,0906$. Тільки для таких розчинників, як етилацетат, толуол і гексан похибки перевищують цю величину, але тим не менш вкладаються в коридор похибок $\pm 2s$, що підтверджує достовірність запропонованого підходу обчислення коефіцієнта кореляції.

Наведені розрахунки показують, що швидкість процесу полімеризації у системі ізопрен-ПВ-ІПС визначається, в першу чергу, електрофільною сольватацією пероксиду водню, а також, меншою мірою, неспецифічною взаємодією в системі. Логічно припустити, що первинним актом взаємодії в системі є утворення проміжного стану, де відбувається послаблення зв'язку O-O:

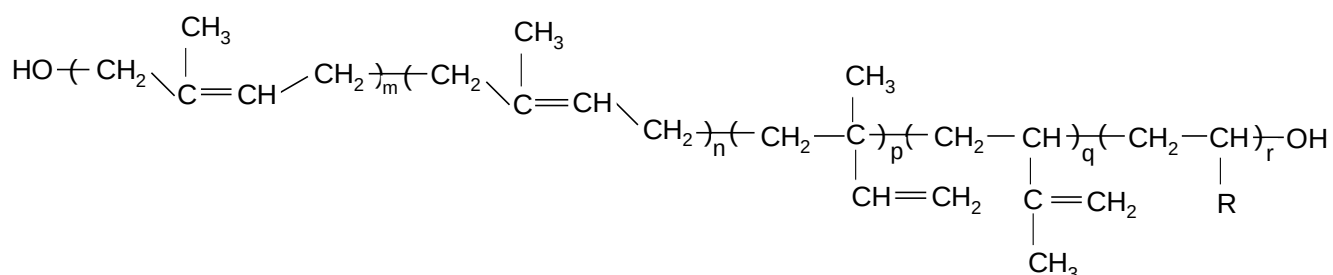


Можливою причиною зміни швидкості ініціювання полімеризації зі збільшенням полярності середовища можна вважати зміну структури проміжного комплексу, особливо в гідрофільних розчинниках.

Отже експериментально встановлені основні властивості розчинників, які визначають початкову швидкість полімеризації ізопрену та його конверсію під дією ПВ. Отримані результати відкривають можливість підбору ефективних розчинників для процесу, що досліджується. Вони дають важливу інформацію про механізм полімеризації, в якому основну роль відіграють явища специфічної і неспецифічної сольватації, що пов'язані з високою полярністю молекул розчинника і ПВ.

3.4. Кополімеризація ізопрену з деякими акриловими і вініловими мономерами. Важливий теоретичний і практичний інтерес представляє можливість використання ПВ для полімеризації інших, крім дієнів, мономерів, а також кополімеризація їх з дієнами. Дієни легко кополімеризуються з вініловими мономерами [47, с. 352]. Коолігомери дієнів можна представити

загальною формулою на прикладі ізопрену:



При $\text{R} = -\text{CN}$ комономером є нітрил акрилової кислоти (НАК), при $\text{R} = \text{CH}_2\text{OH}$ аліловий спирт, при $\text{R} = -\text{C}(\text{O})\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ монометакриловий ефір етиленгліколю (МЕГ). Розподілення комономерів в ланцюгу статистичне.

Важливим з практичної точки зору є кополімер дієну з акрилонітрилом (НАК) – рідкий аналог маслостійких бутадієн-нітрильних каучуків (БНК) [200, с. 62]. Кополімер з МЕГ цікавий як рідкий продукт з підвищеним вмістом гідроксильних груп, що може тверднути без розгалужуючих агентів [201]. Нарешті, кополімер ізопрену з аліловим спиртом цікавий тим, що його можна отримати з використанням алілового спирту як розчинника, тобто в цьому випадку додатковий комономер не потрібний.

Кополімеризація ізопрену з акрилонітрилом. Склад полімеризаційної системи при кополімеризації ізопрену з НАК наведено в табл. 3.9, а результати полімеризації – в табл. 3.10 і на рис. 3.15.

У цих дослідах конверсія не визначалася, тому що відомо, що контракції мономерів у суміші не адитивні. Ефективність процесу оцінювали по формі кривих усадки суміші мономерів. Оскільки сумарна концентрація мономерів у дилатометрах була різною, для характеристики швидкості процесу [51] використали приведені швидкості $V_0/\Sigma[M]$, тобто швидкість полімеризації, віднесена до молю суміші мономерів (табл. 3.10). Це дає змогу оцінити відносний вклад в швидкість полімеризації обох мономерів. З графіка залежності $V_0/\Sigma[M]$ від мольної частки НАК у суміші мономерів на рис. 3.15 добре видно, що із збільшенням мольної частки НАК швидкість кополімеризації зростає. Це вказує на те, що НАК є активнішим мономером за

ізопрен.

Графіки залежностей приведеної швидкості $V_0/\Sigma[M]$ кополімеризації від мольної частки НАК у суміші мономерів зображені на рис. 3.16.

Таблиця 3.9

Склад полімеризаційної системи при кополімеризації ізопрену з акрилонітрилом в ІПС. Концентрації, моль л⁻¹: ізопрен 4,164, ПВ 1,00. Загальний об'єм 12 мл

Номер дилато метра	Складові полімеризаційної системи				Відношення		
	Акрилонітрил		Ізопропіловий спирт		[Із]/[НАК]		[ΣM]/[I]
	мл	моль л ⁻¹	мл	моль л ⁻¹	об'ємне	мольне	
1	-	-	6,25	6,80	-	-	4,164
2	0,34	0,430	5,82	6,34	14,7	9,68	4,594
3	0,48	0,608	5,77	6,28	10,4	6,85	4,772
4	0,61	0,772	5,64	6,14	8,20	5,39	4,936
5	0,95	1,202	5,30	5,77	5,26	3,46	6,366

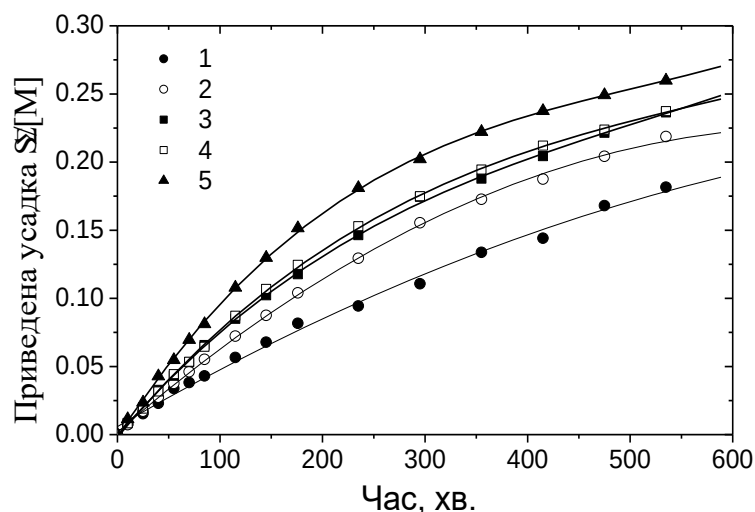


Рис. 3.15. Кінетика кополімеризації ізопрену з акрилонітрилом у координатах усадка – час. Цифри позначають номери дилатометрів у табл. 3.9

Таблиця 3.10

Сумарні концентрації мономерів, відносні початкові швидкості та приведені швидкості кополімеризації ізопрену з НАК

Сумарна концентрація мономерів $\Sigma[M]$, моль л ⁻¹	Відносна початкова швидкість $V_0 \cdot 10^5$, моль л ⁻¹ с ⁻¹	Приведена швидкість $V_0/\Sigma[M] \cdot 10^5$
4,164	1,714	0,412
4,594	2,335	0,508
4,772	2,895	0,607

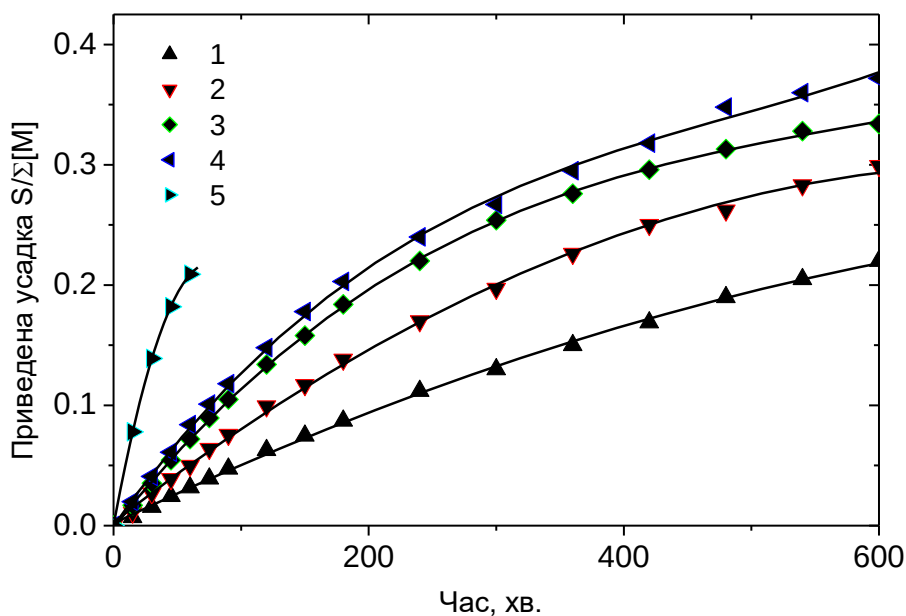


Рис. 3.17. Кінетика кополімеризації ізопрену з МЕГ. Мольне відношення ізопрен:МЕГ: 1 – 5,00; 2 – 3,55; 3 – 1,24; 4 – 0,408; 5 – 0,290. Концентрація ПВ 0,15 моль л⁻¹

Рис. 3.17 свідчить, що добавка МЕГ значно збільшує вихід продукту. Через відсутність даних щодо контракції МЕГ у цьому досліді як показник кінетики реакції використали усадку системи S , що відображає сумарне перетворення обох комономерів. Чистий МЕГ полімеризується набагато швидше його сумішей з ізопреном.

Таблиця 3.12

Кінетичні параметри кополімеризації ізопрену з МЕГ

[Із]/[МЕГ], моль л ⁻¹	Усадка за 10 год., см ³	Конверсія за 10 год.	tga початкової ділянки графіка $S - t$	Відносна початкова швидкість	Початкова швидкість, моль л ⁻¹ с ⁻¹
5,00/0	0,220	0,426	0,000530	1	$8,18 \cdot 10^{-5}$
3,73/1,04	0,299	-	0,000846	1,59	-
2,53/2,03	0,334	-	0,00118	2,22	-
1,26/3,07	0,372	-	0,00133	2,51	-
0/4,115	0,234	-	0,00582	11,0	-

Майже симетрична форма хроматограми, наявність одного піка і незначне плече на лівій частині хроматограми (рис. 3.18) свідчать про відсутність значної кількості гомополімера МEG у складі коолігомера.

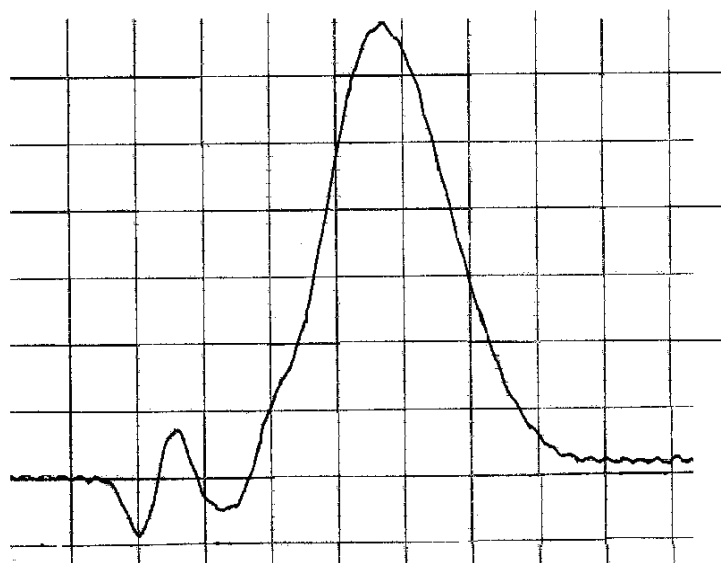


Рис. 3.18. Хроматограма коолігомера ізопрен-МЕГ

Значення молекулярної маси і вміст гідроксильних груп використані для розрахунку функціональності коолігомера. Молекулярні параметри олігоізопрену, синтезованого в тих же умовах, також включені в табл. 3.13.

Таблиця 3.13

**Молекулярні характеристики коолігомера ізопрен-МЕГ
та олігоізопрену**

Зразок	$\bar{M}_w$	$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w / \bar{M}_n$	Вміст OH-груп, мас. %	Функціональ- ність $\bar{f}_n$
Коолігомер ізопрен-МЕГ	4845	2070	2,34	4,80	5,84
Олігоізопрен	3920	2325	1,70	1,47	2,01

Як видно з табл. 3.13, полідисперсність олігоізопрену дещо перевищує теоретичне значення для радикальної полімеризації (1,5), у той час як для коолігомера вона суттєво вища. Середньочислова функціональність олігоізопрену відповідає біфункціональним молекулам. У коолімері кожна молекула містить у середньому 6 гідроксильних груп.

Полімеризація ізопрену в сумішах ІПС з аліловим спиртом. Аліловий спирт є класичним агентом передачі ланцюга в радикальній полімеризації [47, с. 212]. Алільний радикал малоактивний внаслідок супряження радикального центру з подвійним зв'язком. У той же час аліловий спирт здатний до кополімеризації. Його включення у полідієнові ланцюги має приводити до підвищення функціональності олігомера вище 2. У цьому випадку олігомери можуть тверднути без застосування зшиваючого агента. Важлива перевага алілового спирту полягає в можливості його використання як комономеру і розчинника одночасно. Графіки кінетики полімеризації ізопрену в аліловому спирті показані на рис. 3.19.

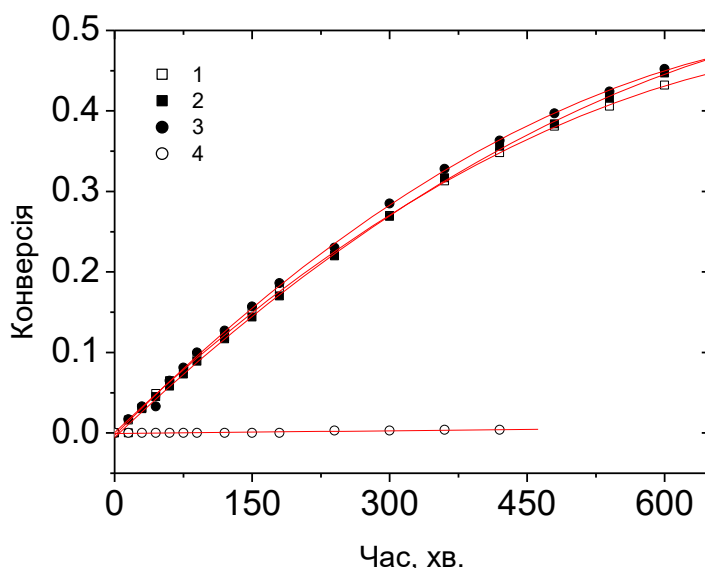


Рис. 3.19. Кінетика полімеризації ізопрену в суміші ізопропілового та алілового спиртів. Концентрація ізопрену 6 моль л⁻¹, ПВ 1 моль л⁻¹. Вміст алілового спирту, об. %: 1 – 0; 2 – 50; 3 – 75; 4 – 100 (без ізопрену)

Відзначимо, що у вибраних умовах під дією ПВ аліловий спирт не гомополімеризується: протягом 7 год. конверсія не мала місця. З рис. 3.19 видно, що параметри полімеризації (конверсія олігомера і початкова швидкість) майже не залежать від добавки алілового спирту. Проте зразок коолігомера має значно нижчу в'язкість, ніж контрольний без спирту. Цей факт достовірно вказує на перебіг реакції передачі ланцюга на аліловий спирт, радикал якого не

здатний ініціювати полімеризацію ізопрену (вироджена, або деструктивна, передача). Тому важливо визначити молекулярну масу коолігомерів та їхню функціональність. Як випливає з табл. 3.14, функціональність коолігомера вища за 3. Така функціональність дає можливість запропонувати коолігомер, отриманий з добавками алілового спирту, як зшиваючий агент при твердненні олігодієнів, який добре суміщається з основним олігомером.

Таблиця 3.14

Молекулярні характеристики коолігомера ізопрен - аліловий спирт у порівнянні з олігоізопреном

Зразок	$\bar{M}_w$	$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w / \bar{M}_n$	Вміст ОН-груп, мас. %	Функціональність $\bar{f}_n$
Коолігомер	3020	1780	1,7	3,27	3,42
Олігоізопрен	3920	2325	1,7	1,47	2,01

Порівняльні експерименти з отвердження синтезованого коолігомера (без оптимізації) були виконані за типовою методикою з використанням 1,4-бутандіолу як подовжувача ланцюга, гліцерину як зшиваючого агента, діізоціанату ТДІ як отверджувача (табл. 3.15).

Таблиця 3.15

Отвердження олігомера, синтезованого у розчині ІПС, та коолігомера, синтезованого в розчині алілового спирту

Коолігомер, синтезований у спирті, 1 екв.	Подовжувач ланцюга, 0,5 екв.	Розгалужуючий агент, 0,1 екв.	Отверджувач, 1,65 екв.	Міцність при розриві, МПа	Подовження при розриві, %
Ізопропіловий	1,4-БД	Гліцерин	ТДІ	0,17	133
Ізопропіловий	1,4-БД	Коолігомер	ТДІ	0,50	128
Аліловий	1,4-БД	-	ТДІ	3,67	31

З табл. 3.15 можна бачити, що отверджений олігомер, отриманий у розчині ІПС, має низьку міцність і помірне подовження. Заміна гліцерину як розгалужуючого агента на кополімер підвищує міцність отвердженого зразка без

зменшення подовження. Сам коолігомер (табл. 3.15) здатний отверджуватися без гліцерину і показує набагато вищу міцність за інші зразки, але має низьке подовження, що можна пояснити значною густотою вулканізаційної сітки.

3.5. Визначення фрагментів розчинника в олігомерах

Встановлення факту входження фрагментів спиртів до складу олігомерів в кількостях, які не можна пояснити передачею ланцюга на розчинник, тобто спирт. Зважаючи на те, що гідроксильні групи в цих фрагментах є своєрідними хімічними «мітками», зазначений факт є надзвичайно важливим для з'ясування механізму радикальної полімеризації дієнів у розчинниках під дією ПВ. Тому вивчення природи, вмісту і реакційної здатності гідроксильних груп в олігомерах є першочерговим завданням дослідження. Найбільш корисну інформацію про це дають результати визначення середньочислової функціональності за гідроксильними групами та РТФ олігомерів.

3.5.1. Визначення середньочислової функціональності за гідроксильними групами та розподілу за типами функціональності при полімеризації дієнів у мічених спиртах. Середньочислова функціональність визначає середню кількість гідроксильних груп у молекулі олігомера. Її знаходять шляхом ділення середньочислової молекулярної маси на еквівалентну масу за формулою:

$$\bar{f}_n = M_n / M_{\text{екв}} = \frac{M_n \cdot \%OH}{1701}.$$

Ця величина дає інформацію про вміст гідроксильних груп без диференціації їх за типами. Методом рідинної адсорбційної хроматографії визначають РТФ олігомерів, тобто виявляють молекули з різним числом гідроксильних груп. З даних по розподілу гідроксильних груп середньочислову функціональність олігомера знаходять шляхом підсумовування функціональностей по різних фракціях і діленням суми на загальну кількість молекул.

Проведено порівняння даних визначення середньочислової функціональності олігомерів за реакцією ацетилювання і за даними РТФ,

визначеними методом адсорбційної хроматографії. Відповідні результати для олігомерів, синтезованих у розчинах спиртів C_1 - C_3 , наведені в табл. 3.16.

Таблиця 3.16

Молекулярні характеристики олігоізопренів, синтезованих у розчинах спиртів C_1 - C_3

Спирт	Конверсія, %	Вміст ОН-груп, %	$\bar{M}_n$	$\bar{f}_n$ (по ацет.)	Дані ГПХ		РТФ, мол. %				$\bar{f}_n$ (за РТФ)
					$\bar{M}_w$	$\bar{M}_w / \bar{M}_n$	1	2	3	4	
Метилловий	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

Табл. 3.16 демонструє, що функціональність, розрахована за молекулярною масою і вмістом гідроксильних груп, яка визначалася методом ацетилювання оцтовим ангідридом [176], і функціональність, розрахована за даними РТФ, для трьох перших (первинних) спиртів задовільно збігаються і приблизно дорівнюють 2, тобто молекули в середньому біфункціональні. Дійсно, дані РТФ показують, що ці олігомери містять 80-90 % біфункціональних молекул. Вважається, що монофункціональні молекули утворюються за рахунок передачі ланцюга на полімер макрорадикалами. Їхня кількість невелика, що зрозуміло, враховуючи низьку активність макрорадикалів дієнів [47, с. 198]. При наявності передачі ланцюга тільки макрорадикалами кількість трифункціональних молекул має дорівнювати кількості монофункціональних. Перевищення перших над останніми для олігомерів, отриманих у розчинах метилового і етилового спиртів, пояснюють вкладом рекомбінації моно- і біфункціональних макрорадикалів, які вже несуть більше однієї гідроксильної групи [18, с. 41].

Зовсім інша картина спостерігається для олігомера, синтезованого в розчині вторинного ІПС. Тут результати обох методів різко відрізняються. Функціональність, визначена ацетилюванням, близька до 1,5. Це підтверджує

отримані раніше літературні дані [40]. А функціональність за РТФ сягає майже 2, як і в олігомерах, синтезованих в інших спиртах. Причина цієї невідповідності стає зрозумілою після використання мічених по ^{14}C спиртів. Вони виявили «приховану» функціональність в олігомері, отриманому в ІПС, за рахунок третинних гідроксильних груп, які не визначаються методом ацетилювання.

3.5.2. Функціональність і РТФ олігомерів, отриманих у розчинах мічених ^{14}C спиртів. Для з'ясування принципового питання стосовно входження в олігомери фрагментів розчинників, у даному випадку спиртів, була проведена полімеризація ізопрену в розчинах мічених спиртів $\text{C}_1\text{-C}_3$. Використання мічених по карбону ^{14}C спиртів дозволило визначити функціональність по мітці, яка показує вміст фрагментів спиртів в олігомерах.

Спочатку було проведено визначення середньочислової функціональності за гідроксильними групами в олігомерах, синтезованих у розчинах мічених спиртів $\text{C}_1\text{-C}_3$.

Функціональність по мітці в ІПС розраховували за формулою (с. 88):

$$\bar{f}_n^* = \frac{M_n}{M_{\text{екв}}^*},$$

де $M_{\text{екв}}^*$ – еквівалентна маса олігомера по мітці

$$M_{\text{екв}}^* = \frac{a_{\text{ІПС}} \cdot M_{\text{ІПС}}}{a_{\text{ол}}} = \frac{5.83 \cdot 10^7 \cdot 60.09}{a_{\text{ол}}} = \frac{3.50 \cdot 10^9}{a_{\text{ол}}}.$$

Ця формула для $M_{\text{екв}}^*$ отримана, виходячи з питомої активності ІПС $a_{\text{ІПС}} = 5,83 \cdot 10^7$ імп/с·кг. Аналогічним чином визначали функціональність по мітці в інших спиртах по їхній питомій активності.

Результати визначення середньочислової функціональності по ацетилюванню і по мітці в олігомерах, отриманих у розчинах спиртів, містяться в табл. 3.17.

Табл. 3.17 показує, що функціональність по мітці близька для всіх спиртів та досить стабільна при різних конверсіях мономера. В метиловому спирті вона трохи нижча 0,5 і зростає при конверсії вище 50 %. В етиловому спирті вона

трохи нижча за 0,5. В ІПС вона також у середньому майже дорівнює 0,5 при всіх конверсіях мономера. Звідси з упевненістю можна зробити висновок, що в усіх досліджених спиртах функціональність по мітці, тобто за фрагментами

Таблиця 3.17

Функціональність олігоізопренів, отриманих у розчинах мічених спиртів

Спирт	Конверсія мономера, %	Мол. маса	Середня функціональність	
			по ацетилюванню	по мітці
Метилловий	25	1850	2.03	0.46
	—	2100	2.06	0.45
	50	1700	2.04	0.47
Етиловий	25	2150	1.94	0.38
	40	2100	1.95	0.35
	45	2400	1.94	0.35
	74	2950	2.01	0.45
Ізопропіловий	38	4600	1.47	0.43
	40	1700	1.59	0.51
	—	2250	1.52	0.51
	60	4700	—	0.47
	74	4050	1.67	0.44
	80	2250	1.77	0.52

спиртів, близька до 0,5 і мало залежить від конверсії мономера. Середня ж функціональність по ацетилюванню наближується до 2 у первинних метиловому і етиловому спиртах та до 1,5 – у вторинному ІПС (при конверсії до 60%), як і в попередній табл. 3.16. Причому в останньому спирті функціональність по мітці не залежить від конверсії мономера, в той час як по ацетилюванню вона зростає при високих конверсіях значно вище 1,5.

Перерахунок даних щодо функціональності, отриманої методом ацетилювання для синтезованих в ІПС олігомерів, з урахуванням мітки привів до значень середньої функціональності, наближених до 2 (табл. 3.16, останній стовпчик справа), як і для всіх інших олігомерів. Ті молекули, які були монофункціональними за результатами ацетилювання, фактично містили фрагменти з міткою, що визначалися сцинтиляційним лічильником. Тому дані РТФ показують справжню середньочислову функціональність близьку до 2. Кількість біфункціональних молекул становить 80-90%, а монофункціональних

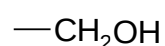
– всього 5-8%. Кількість трифункціональних молекул теж незначна, причому в зразку, отриманому при конверсії 80 %, вона в три рази вища, ніж у зразку, отриманому при конверсії 20 % (табл. 3.16). Це, безперечно, свідчить про більш активне протікання реакцій передачі ланцюга при високих конверсіях.

Функціональність олігомерів $\bar{f}_n^{ac}$, отриманих у розчині ІПС, яка розрахована за результатами ацетилювання, назвемо «ефективною», оскільки вона визначає поведінку молекул олігомерів у реакціях тверднення, зокрема, в реакції уретаноутворення. Однак з урахуванням функціональності по мітці $\bar{f}_n^*$, яка вказує на входження фрагментів спирту з третинними гідроксильними групами в олігомер, сумарна величина функціональності наближається до 2 («істинна» функціональність) $\bar{f}_n$:

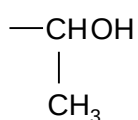
$$\bar{f}_n = \bar{f}_n^{ac} + \bar{f}_n^* . \quad (3.4)$$

Це вказує на те, що радикал ІПС входить в олігомерний ланцюг разом з третинною гідроксильною групою у складі міченого фрагмента $(\text{CH}_3)_2\text{C}\cdot\text{OH}$. Функціональність по мітці в олігомері, отриманому в розчині ІПС, яка не визначається хімічним аналізом (ацетилюванням), але проявляється по радіоактивній мітці, названа «прихованою». З величини функціональності по мітці, близької до 0,5, можна зробити висновок, що в середньому кожна друга молекула олігомера містить фрагмент ІПС.

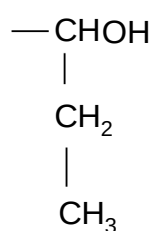
Наведені результати свідчать, що повна (істинна) функціональність олігодієнів практично дорівнює функціональності за РТФ. Це відповідає уявленню, що фрагменти первинних спиртів, які входять до складу олігомерів, містять тільки первинні або вторинні гідроксильні групи, тоді як фрагмент вторинного ізопропілового спирту містить також третинні групи:



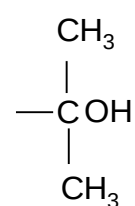
метиловий



етиловий



пропіловий



ізопропіловий

Узагальнений графік залежності функціональності олігодієнів від молекулярної маси за результатами ацетилювання і по мітці в метиловому (а), етиловому (б) та ізопропіловому (в) спиртах зображений на рис. 3.20.

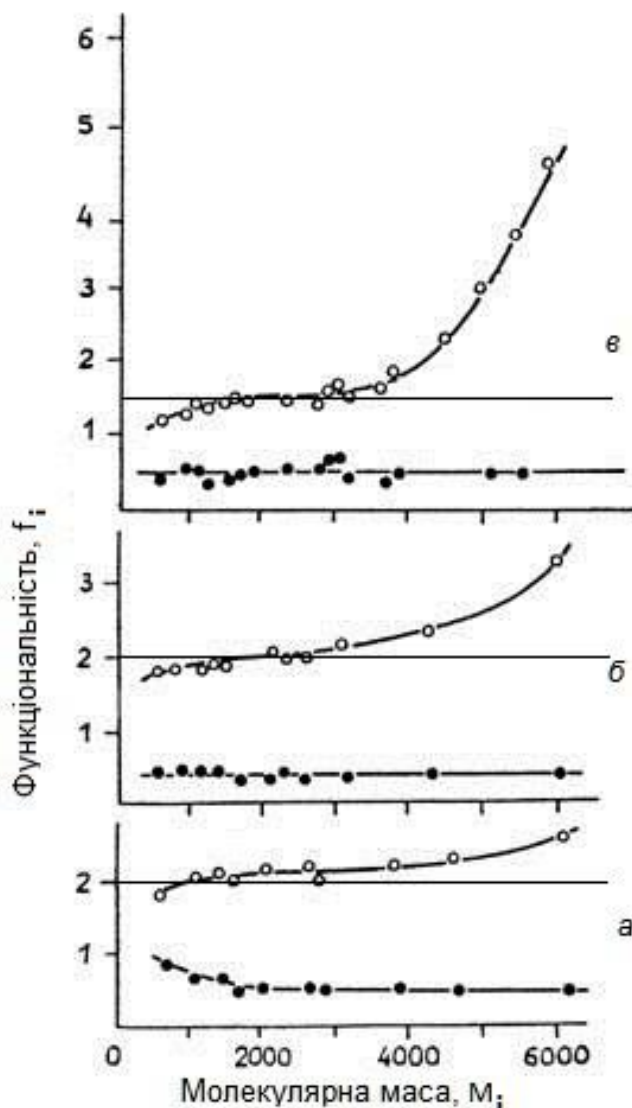


Рис. 3.20. Графік залежності функціональності від молекулярної маси фракцій за гідроксильними групами, визначеної за результатами ацетилювання (○) і по мітці (●) в метиловому (а), етиловому (б) та ізопропіловому (в) спиртах

З рис. 3.20 випливає такі логічні висновки:

1. Функціональності по мітці для олігомерів, синтезованих у всіх спиртах, близькі між собою ($\sim 0,5$) і не залежать від молекулярної маси олігомера.
2. Функціональності за гідроксильними групами, визначені ацетилюванням, в інтервалі молекулярних мас 2000-4000 майже не зростають і становлять 2 в метиловому та етиловому спиртах і 1,5 в ІПС.

Це свідчить про те, що два перших спирти вводять в олігомери тільки первинні та вторинні гідроксильні групи, а ІПС вводять третинні гідроксильні групи, які не визначаються ацетилюванням. Загальна ж функціональність олігомерів, отриманих у всіх спиртах, близька до 2, оскільки мітки, які вводяться метиловим і етиловим спиртами, вже містять гідроксильні групи, що визначаються ацетилюванням.

З першого висновку випливає, що фрагменти всіх спиртів входять до складу молекул олігомерів на стадії ініціювання, тому що передача ланцюга на спирт викликала б збільшення функціональності по мітці зі зростанням молекулярної маси. Константи реакцій гідроксильного радикала з метиловим, етиловим та ізопропіловим спиртами значно відрізняються між собою: $(0,64 \pm 0,05) \cdot 10^9$, $(2,40 \pm 0,08) \cdot 10^9$ і $(3,30 \pm 0,05) \cdot 10^9$ л моль⁻¹ с⁻¹ відповідно [202]. Тому функціональність по мітці для олігомерів, отриманих у цих спиртах, теж мала б відрізнитися при передачі ланцюга на олігомери гідроксильним радикалом, як це пояснювалося в ранніх роботах [18].

У той же час функціональність за результатами ацетилювання олігомерів, отриманих в ІПС, збільшується зі зростанням молекулярної маси, починаючи від значень трохи вищих за 1, досягає плато майже при значенні 1,5 при молекулярних масах 2000-4000, а потім зростає до аж до 5 (рис. 3.20в). Передача ланцюга на полімер [203, с. 140] відбувається головним чином шляхом відриву атома гідрогену α -метиленової групи по відношенню до подвійного зв'язку олігомерного ланцюга. З цього радикального центру починається ріст відгалуження, при обриві якого на молекулі ПВ в олігомер входить кінцева ОН-група. Ймовірність утворення відгалужень збільшується з ростом довжини ланцюга, тому функціональність олігомера також зростає. Аналогічна залежність функціональності від молекулярної маси знайдена і проаналізована в роботі [42].

Подібно до олігомера, отриманого в ІПС, функціональність по ацетилюванню олігомерів, синтезованих у нижчих первинних спиртах, також зростає з молекулярною масою за рахунок реакцій передачі ланцюга. При

молекулярних масах 4000-5000 вона може досягати величини 3 і вище (рис. 3.20а і 3.20б). Відмінність полягає в тому, що в синтезованих у первинних спиртах олігомерах при середніх молекулярних масах функціональність дорівнює 2 або близька до 2 проти 1,5 в олігомері, отриманому в ІПС.

Викладені результати слугували підставою для розробки нової схеми полімеризації дієнів у розчинах спиртів під дією ПВ (розділ 6).

3.5.3. Полімеризація ізопрену в міченому ^{14}C ацетоні. Кетони розглядаються як розчинники, придатні для полімеризації під дією ПВ [204], в тому числі і дієнів [205]. Циклогексанон також підходить для цієї мети, хоч виявляє ряд особливостей, які вивчалися раніше [199]. Для отримання більш повної інформації з цього питання була проведена полімеризація ізопрену в розчині міченого ^{14}C ацетону при 90 °С. Концентрація ізопрену 3,75 моль л⁻¹, мольне відношення ізопрен/ПВ дорівнювало 6. Молекулярні параметри олігоізопрену наведені в табл. 3.18.

Таблиця 3.18

**Молекулярні параметри олігоізопрену, синтезованого у розчині
міченого ^{14}C ацетону**

Конверсія мономера, %	$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w / \bar{M}_n$	Вміст ОН-груп, мас. %	Середня функціональність		
				$\bar{f}_n^{ac}$	$\bar{f}_n^*$	$\Sigma \bar{f}_n$
15,3	2010	2,0	1,34	1,58	0,81	2,39
30,3	1930	1,8	1,49	1,69	0,65	2,34
50,3	2020	1,9	1,39	1,66	0,34	2,00
67,6	1710	-	1,89	1,90	0,29	2,19

При низьких конверсіях мономера (15,3%) функціональність, визначена ацетилюванням, близька до 1,5. У подальшому вона трохи зростає, а при високій конверсії (67,6%) наближається до 2. Функціональність по мітці змінюється у зворотному напрямку. Загальна функціональність перевищує 2 при низьких конверсіях за рахунок мітки, при високих – за рахунок гідроксильних груп, визначених ацетилюванням.

Додаткова інформація отримана із графіків залежності функціональності від молекулярної маси фракцій олігомера (рис. 3.21).

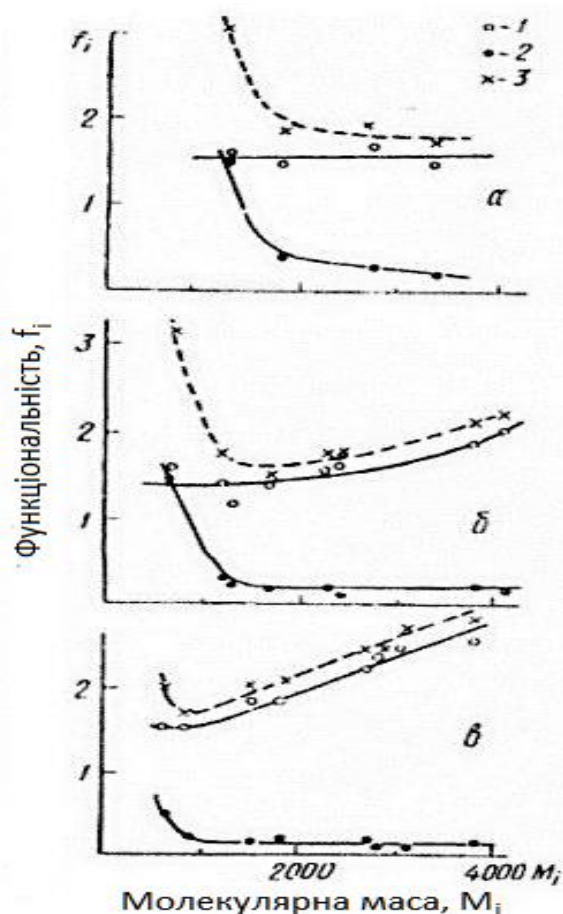


Рис. 3.21. Функціональність фракцій олігоізопрену різної молекулярної маси, отриманого в розчині ацетону, і визначена ацетилюванням (1), по мітці (2) і загальна (3). Конверсія мономера, %: (а) – 15,5; (б) – 30,3; (в) – 67,0

Як видно з рис. 3.21, висока функціональність по мітці в усіх зразках виявлена тільки для однієї-двох низькомолекулярних фракцій. В інших фракціях функціональність по мітці залишається постійною або наближується до неї, дорівнюючи 0,15-0,20 (при конверсіях 30,3% і 67,0%). При цих же конверсіях зростання загальної функціональності зазначених фракцій зі збільшенням молекулярної маси викликане зростанням функціональності за гідроксильними групами, яка визначена ацетилюванням. У зразку з конверсією 15,5% загальна функціональність у високомолекулярних фракціях не вище 2, що свідчить про відсутність передачі ланцюга на полімер при низьких конверсіях мономера.

Наявність мітки у складі олігомерів, як і в разі спиртів, свідчить про входження фрагментів розчинника в олігомер. Сталість вмісту мітки (крім найбільш низькомолекулярних фракцій) підтверджує припущення про входження фрагментів ацетону в олігомер на стадії ініціювання. Передача ланцюга на ацетон і входження його фрагментів в олігомер мало ймовірно внаслідок низької активності алільних макрорадикалів у реакції передачі ланцюга на ацетон. У цьому випадку функціональність по мітці змінювалася б як результат зміни молекулярної маси фракції. В олігодієнах, отриманих в ацетоні під дією азонітрильних ініціаторів, фрагменти ацетону практично відсутні [205]. Детальніше обговорення механізму полімеризації в розчині ацетону міститься в розділі 6.2.

3.6. Розрахунок кінетичних параметрів (константи розкладу ініціатора, ефективності ініціювання) і граничної конверсії мономера

Зважаючи на тривалість процесу полімеризації, який для досягнення граничної конверсії може сягати декількох діб, користувалися результатами, отриманими за термін 8-10 год. За цей час конверсія мономера становила 0,1-0,6 залежно від розчинника та інших факторів. Ці дані є важливими з точки зору економічності процесу, оскільки досягнення граничної конверсії в промислових умовах є нерентабельним. Тому була розрахована гранична конверсія, яку порівнювали з даними, отриманими за термін, обмежений 10 год. Порівняння розрахункових і експериментальних даних показало, що розрахункові дані є надійними і відображають закономірності перетворення мономера в полімер у тій же послідовності, що і в процесі з граничною конверсією.

Кінетичні дані полімеризації в розчині дозволяють розрахувати параметри процесу: константу швидкості розкладу ініціатора k_d та ефективність ініціювання f при відомому співвідношенні $k_p/k_o^{1/2}$. Тобольський [47, с. 184] вперше запропонував обчислювати ці параметри з однієї кінетичної кривої

(«метод граничних перетворень»). Недоліком методу є необхідність проводити полімеризацію до граничного перетворення мономера, що особливо незручно у разі ініціаторів, які повільно розкладаються, і займає тривалий час. Згодом були запропоновані методи для визначення цих параметрів з обмеженої ділянки кривих конверсії, які також мають певні недоліки. З огляду на перелічені обставини нами запропонований новий метод одночасного розрахунку констант k_d і f .

Рівняння (3.5) кінетики радикальної полімеризації при відсутності гел-ефекту і реакцій передачі ланцюга аж до граничної конверсії мономера має вигляд [206]:

$$[M]_t = [M]_0 \exp[-\alpha(1 - e^{-\lambda t/2})], \quad (3.5)$$

де: $\alpha = 2k_p(2f[I]_0/k_0\lambda)^{1/2}$; λ – константа швидкості розкладу ініціатора; $[M]_0$ і $[M]_t$ – концентрації мономера в початковий момент полімеризації і в час t ; $[I]_0$ – початкова концентрація ініціатора; k_p і k_0 – константи швидкості росту і обриву ланцюга; f – ефективність ініціювання. При граничній конверсії, яка досягається при $t \rightarrow \infty$, рівняння приймає вигляд:

$$[M]_\infty = [M]_0 e^{-\alpha}. \quad (3.6)$$

Суть запропонованого методу [207] полягає у поданні кінетичної кривої, що описується рівнянням (3.5), у логарифмічній формі (рис. 3.22) за формулою:

$$\ln([M]_t/[M]_0) = -\alpha + \alpha e^{-\lambda t/2}. \quad (3.7)$$

Функція (3.7) асимптотично наближується до значення $-\alpha$ при $t \rightarrow \infty$, тому що другий член справа наближується до нуля при $t \rightarrow \infty$. Отже функція (3.7) є експонентою, яка зсунута відносно експоненти $\ln([M]_t/[M]_0) = \alpha e^{-\lambda t/2}$ на величину $-\alpha$ по осі ординат. Тепер до неї можна застосувати властивість експоненти: величини приросту функції $\Delta_1, \Delta_2, \Delta_3, \dots$ за рівні проміжки часу $t_1, t_2, t_3, \dots$ є членами геометричної прогресії, в даному випадку нескінченно спадної.

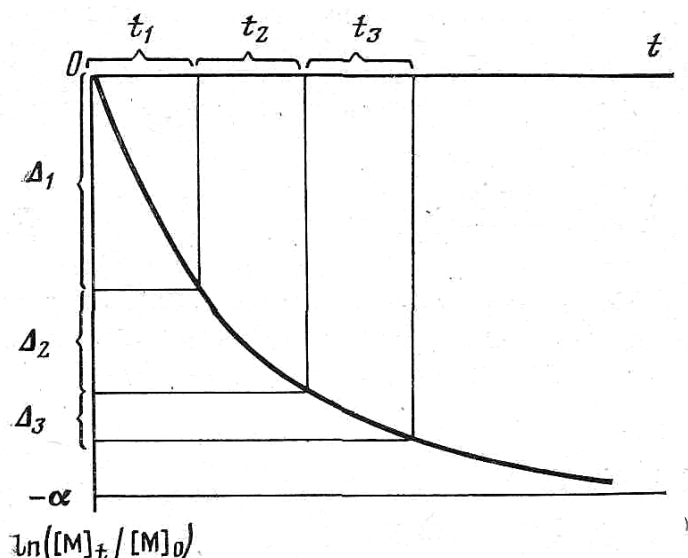


Рис. 3.22. Графік функції (3.7)

Сума членів ряду нескінченно спадної прогресії дорівнює:

$$\sum_{j=1}^{\infty} \Delta_j = \frac{\Delta_1}{1-q} = \frac{\ln([M]_t/[M]_0)}{1-q} = -\alpha, \quad (3.8)$$

де: Δ_1 – перший член прогресії; q – знаменник прогресії:

$$q = \frac{\Delta_{j+1}}{\Delta_j}. \quad (3.9)$$

Вибравши довільно значення проміжку часу t_1 (не дуже мале) з графіка залежності $[\ln([M]_t/[M]_0)] - (t)$ знаходили величини $(\Delta_j)_i$, які відповідають проміжкам часу, кратним t_i . За формулою (3.9) для кожної пари значень Δ_{j+1} і Δ_j розраховували величини q , які потім усереднювали. Таким чином знаходили кілька величин q_i , задаючись різними значеннями t_i . Будували графік залежності $(\Delta_1)_i - (1-q_i)$, з якого знаходили α як кутовий коефіцієнт. Для підвищення точності розрахунків використовували метод найменших квадратів.

Рівняння (3.7) можна подати у вигляді

$$\ln([M]_t/[M]_0) = -\alpha + \alpha q_i. \quad (3.10)$$

З рівнянь (3.5) і (3.10) випливає

$$q_i = e^{-\lambda t/2}, \quad (3.11)$$

звідки

$$\lambda = -\frac{2 \ln q_i}{t_i}. \quad (3.12)$$

Величину λ також знаходили методом найменших квадратів з графіка в координатах $(\ln q_i) - (t_i)$.

У роботі [207] наведені графіки зазначених залежностей і розраховані значення α і λ для полімеризації ізопрену в масі з ініціаторами АІБН і ПБ за даними роботи [208]. Розраховані запропонованим вище методом величини α і λ , а також гранична конверсія, розрахована за формулою (3.6), задовільно узгоджуються з результатами роботи [208], де ці величини знаходили по експериментально визначеній граничній конверсії.

Цей метод також перевірено за даними роботи [53], в якій наведено результати полімеризації ізопрену під дією ПВ у розчині метанолу (табл. 3.19).

Таблиця 3.19

Параметри ініціювання полімеризації ізопрену під дією ПВ у розчині метанолу

Параметр	Ця робота		Дані роботи [53]	
	90 °C	100 °C	90 °C	100 °C
Константа швидкості розкладу ПВ, $\lambda \cdot 10^5, \text{с}^{-1}$	1,20	2,42	1,36	2,42
Ефективність ініціювання f	0,29	0,27	0,25	0,25
Початкова швидкість $V_0 \cdot 10^5, \text{моль л}^{-1} \text{с}^{-1}$	7,41	13,7	7,73	14,70

Константи швидкості розкладу ПВ і ефективність ініціювання для інших нижчих аліфатичних спиртів знаходяться в межах $(0,98-3,36) \cdot 10^{-5} \text{с}^{-1}$ і 0,26-0,29 відповідно [187].

Вираз для початкової швидкості полімеризації отримано диференціюванням рівняння (3.5):

$$V_0 = \left(-\frac{d[M_t]}{dt} \right)_{t=0} = \frac{[M]_0}{2} \alpha \lambda. \quad (3.13)$$

Як видно з табл. 3.18, результати розрахунків параметрів полімеризації, отримані методом ітерації [205], і подані вище результати задовільно узгоджуються. На цій підставі в подальшому використано запропонований нами метод розрахунку, незважаючи на те, що механізм полімеризації, запропонований у цій роботі, відрізняється від механістичних посилок, прийнятих в роботі [53]. З огляду на неповну ясність процесів, що призводять до низької ефективності ініціювання під дією ПВ [51-53], і загальне недостатнє обґрунтування пояснення цих процесів [48, с. 60], було визнано можливим користуватися величинами параметрів реакції полімеризації як орієнтовними.

Треба відзначити важливе спостереження, що між конверсією мономера і початковими швидкостями полімеризації в різних розчинниках (табл. 3.7) у межах конверсій до 0,40 також існує значуща кореляція: $R = 0,959$. Якщо ж виключити бензиловий спирт, в якому може відбуватися гідроксилювання в ядро, то кореляція поліпшується до $R = 0,968$ (рис. 3.23). Це дає можливість знаходити ефективні щодо виходу олігомера розчинники по початковій швидкості полімеризації за короткі проміжки часу.

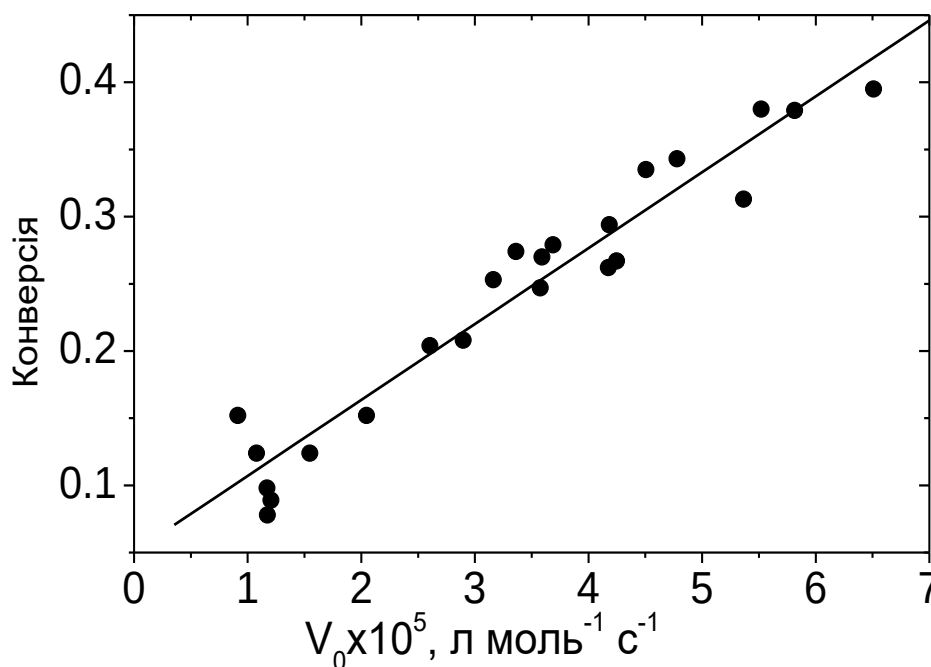


Рис. 3.23. Кореляційна залежність між початковою швидкістю полімеризації і конверсією ізопрену в різних розчинниках (за даними табл. 3.7)

3.7. Визначення константи передачі ланцюга на полімер первинними радикалами ініціатора

При розрахунках констант передачі ланцюга первинними радикалами ініціатора з функціональними групами за результатами РТФ використовують вміст в молярних % нефункціональних (НФ), монофункціональних (МФ), біфункціональних (БФ), трифункціональних (ТФ) молекул. При наявності молекул з більш високою функціональністю у розрахунки вводять відповідні коефіцієнти [18, с. 15]. Вважається, що кожний акт передачі ланцюга первинним радикалом вводить в олігомер функціональну групу ініціатора, тобто функціональні групи є хімічними мітками, для розрахунку середньої функціональності олігомерів. Число актів передачі ланцюга на полімер первинними радикалами ініціатора при теоретичній біфункціональності 2 розраховують за формулою:

$$\bar{p} = \sum_{i=3}^n m_3 (f_i - 2), \quad (3.14)$$

де m_3 – мольна частка молекул з функціональністю 3 і вище $f_i \geq 3$. Відповідно число актів передачі ланцюга дорівнює мольній частці ТФ молекул, що утворилися при передачі ланцюга на БФ молекули. Передача ланцюга на МФ молекули при такому підрахунку до уваги не береться, оскільки при цьому вони перетворюються в БФ. Їх неможливо відрізнити від «істинно» БФ молекул, які утворюються при відсутності передачі ланцюга на них. Неврахування цієї обставини призводить до зниження інтенсивності передачі. Так, в роботі [209] константа передачі ланцюга первинними радикалами, що утворюються з пероксидіянтарної кислоти $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{O})\text{O}\cdot$ на олігобутадієн, яка знайдена прямим радіометричним методом, дорівнює 0,52, а за РТФ – 0,38. Оскільки кожний акт передачі ланцюга вводить в полімер одну функціональну групу, число актів передачі дорівнює мольній частці ТФ молекул, що утворилися при передачі ланцюга на БФ молекули.

Передачу ланцюга на МФ молекули можна врахувати, якщо припустити, що передача первинними радикалами ініціатора на ці молекули здійснюється

так само часто, як і на БФ молекули (з розрахунку на однакове число ланок, тобто на однакову масу). Тоді, якщо молярна частка ТФ молекул дорівнює m_3 , число актів передачі на одиницю маси БМ молекул дорівнює $m_3/(m_2 + m_3)M_2$, де M_2 – молекулярна маса БФ молекул. Передача на ту ж масу МФ молекул буде такою ж, як і на БФ молекули, а на всі МФ молекули вона дорівнює:

$$\frac{m_3}{(m_2 + m_3)M_2} \cdot m_1 M_1 = \frac{m_1 m_2}{m_2 + m_3} \cdot \frac{M_1}{M_2},$$

де M_1 – молекулярна маса МФ молекул.

Загальна кількість актів передачі ланцюга становитиме:

$$\bar{\rho} = m_3 + \frac{m_1 m_3}{m_2 + m_3} \cdot \frac{M_1}{M_2} = m_3 \left(1 + \frac{m_1 M_1}{m_2 M_2 + m_3 M_2} \right). \quad (3.15)$$

Формула (3.15) з точністю, яка забезпечується даними РТФ, придатна для розрахунку константи передачі ланцюга первинними радикалами, оскільки при використанні біфункціональних ініціаторів радикальної полімеризації при рекомбінаційному механізмі обриву ланцюга утворюються в основному БФ молекули. Молекули НФ утворюються в незначних кількостях, і для спрощення розрахунків їх можна включити до складу МФ молекул без внесення відчутної похибки. В окремих випадках, коли кількість МФ молекул досягає 40 мол. %, необхідно враховувати, що маса МФ молекул, на які здійснювалася передача, вища, ніж за даними РТФ, оскільки частина їх перетворилася в БФ. Позначивши через x число актів передачі на ту частину вихідних МФ молекул, яка перетворилася в БФ, запишемо рівність ймовірної частоти передачі ланцюга на МФ і БФ молекули:

$$\frac{x}{(m_1 + x)M_1} = \frac{m_3}{(m_2 + m_3)M_2},$$

звідки

$$x = \frac{m_1 m_3 M_1}{m_2 M_2 + m_3 M_2 - m_3 M_1}.$$

Загальне число актів передачі ланцюга в системі із врахуванням передачі на МФ молекули становить:

3.8. Визначення порядків реакції полімеризації по мономеру та по ініціатору

Для визначення зазначених порядків полімеризації було задіяно дилатометричний метод, наведений в експериментальній частині (розділ 2.2). З початкових ділянок кінетичних кривих були знайдені початкові швидкості полімеризації, які використали для побудови графіків їхніх залежностей від концентрації мономера (ініціатора) у подвійних логарифмічних координатах.

3.8.1 Порядки реакції полімеризації у розчинах спиртів

Порядки реакції полімеризації у розчинах ізопропілового спирту під дією пероксиду водню. Склад полімеризаційної системи та кінетичні дані для визначення порядків по мономеру та по ініціатору в розчині ІПС під дією ПВ наведені в табл. 3.21 і 3.22 та на рис. 3.24 і 3.25.

Таблиця 3.21

Визначення порядку по мономеру. Склад полімеризаційної системи і результати полімеризації ізопрену в розчині ІПС.

[ПВ] 0,765 моль л⁻¹. Загальний об'єм 12 мл

Номер дилато метра	Склад полімеризаційної системи							
	Ізопрен		ПВ 45,0 %-ний		ІПС		Відношення	
	мл	моль л ⁻¹	мл	моль л ⁻¹	мл	моль л ⁻¹	[М]/[І] об'ємне	[М]/[І] мольне
1	8,00	6,67	0,765	1,00	3,24	3,53	10,4	6,7
2	5,35	4,45	0,765	1,00	5,88	6,40	7,0	4,45
3	4,00	3,34	0,765	1,00	7,24	7,88	5,2	3,34
4	3,35	2,79	0,765	1,00	7,88	8,58	4,4	2,79
5	2,80	2,34	0,765	1,00	8,44	9,19	3,7	2,34
Результати полімеризації								
Номер дилато-метра	Мономер		Початкова швидкість,		Порядок 1,69 ± 0,04			
	[М], моль л ⁻¹	lg[М]	V ₀ ·10 ⁵ , л моль ⁻¹ с ⁻¹	lgV ₀				
1	6,67	0,824	14,65	-3,816				
2	4,45	0,648	8,07	-4,093				
3	3,34	0,524	4,78	-4,321				
4	2,79	0,445	3,48	-4,467				
5	2,34	0,370	2,71	-4,567				

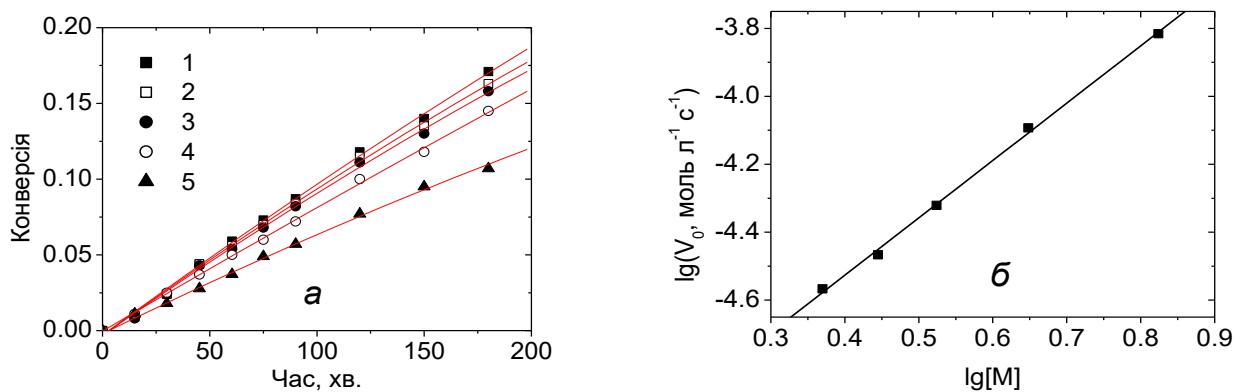


Рис. 3.24. Визначення порядку по мономеру в розчині ІПС. Кінетичні криві полімеризації ізопрену (а) та залежність початкової швидкості від концентрації ізопрену (б). Концентрації, моль л⁻¹, мономера: 1 – 6,67; 2 – 4,45; 3 – 3,34; 4 – 2,79; 5 – 2,34; ПВ – 1,00

Таблиця 3.22

Визначення порядку по ініціатору. Склад полімеризаційної системи і результати полімеризації ізопрену в розчині ІПС.

Ізопрен 5,52 моль л⁻¹, загальний об'єм 12 мл

Номер дилато метра	Склад полімеризаційної системи							
	Ізопрен		ПВ 45,0 %-ний		ІПС		Відношення	
	мл	моль л ⁻¹	мл	моль л ⁻¹	мл	моль л ⁻¹	М/І об'ємне	[М]/[І] мольне
1	6,63	5,52	0,788	1,030	4,58	4,99	8,4	5,1
2	6,63	5,52	0,612	0,800	4,76	5,18	10,8	6,9
3	6,63	5,52	0,512	0,669	4,86	5,29	12,9	8,2
4	6,63	5,52	0,430	0,566	4,94	5,38	15,4	9,75
5	6,63	5,52	0,395	0,516	4,98	5,42	16,8	10,7
Результати полімеризації								
Номер дилато- метра	Ініціатор		Початкова швидкість, л моль ⁻¹ с ⁻¹		Порядок			
	[І], моль л ⁻¹	lg[І]	V ₀ *10 ⁵ , моль л ⁻¹ с ⁻¹	lgV ₀	0,74 ± 0,04			
1	1,030	0,0128	10,23	-3,99				
2	0,800	-0,0969	8,13	-4,09				
3	0,669	-0,175	7,41	-4,13				
4	0,566	-0,247	6,46	-4,19				
5	0,516	-0,287	6,12	-4,21				

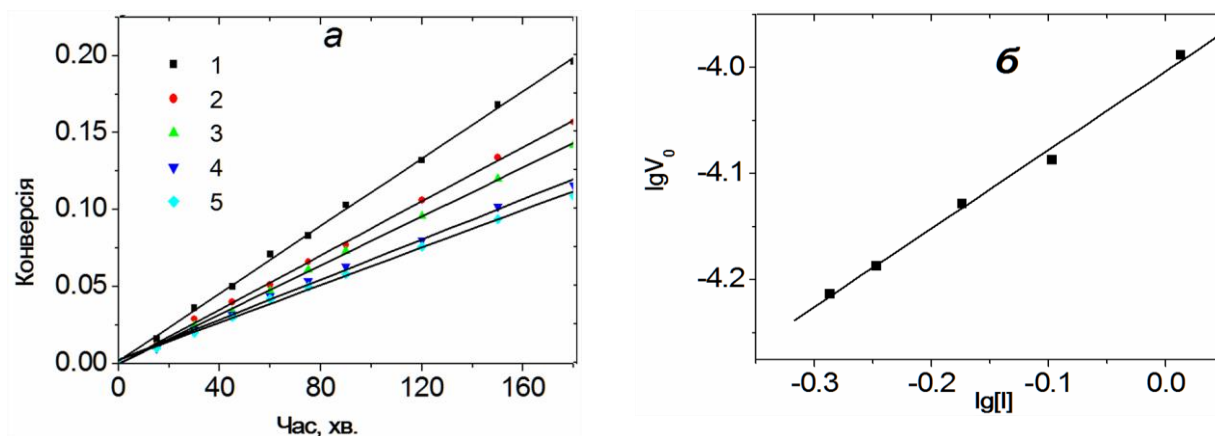


Рис. 3.25. Визначення порядку по ініціатору у розчині ІПС. Кінетичні криві полімеризації ізопрену (а) та залежність початкової швидкості від концентрації ПВ (б). Концентрації, моль л⁻¹, ПВ: 1 – 1,030; 2 – 0,800; 3 – 0,669; 4 – 0,566; 5 – 0,516; ізопрену – 5,52

Рівняння швидкості ідеальної радикальної полімеризації в загальному випадку має вигляд [48]:

$$V_p = K_p [M]^m [I]^n,$$

де $m = 1$ і $n = 0,5$.

Зважаючи на невідповідність експериментально знайдених порядків значенням порядків для ідеальної полімеризації було проведено кілька серій експериментів. Усереднені за п'ятьма серіями дослідів (при довірчому інтервалі 95 %) значення порядків становлять:

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

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

З наведених даних видно, що полімеризація ізопрену в ІПС під дією ПВ має порядки, які як по мономеру, так і по ініціатору не підлягають закономірностям ідеальної радикальної полімеризації.

Порядки реакції полімеризації у розчині ізопропілового спирту під дією пероксиду бензоїлу (ПБ). Цей ініціатор добре вивчений, в тому числі і при полімеризації дієнів [46-48], тому корисно порівняти порядки реакції полімеризації ізопрену під дією цього ініціатора з порядками, отриманими з використанням ПВ. Склад полімеризаційної системи і результати полімеризації наведені в табл. 3.23.

Таблиця 3.23

Визначення порядку по мономеру при полімеризації ізопрену під дією пероксиду бензоїлу в розчині ІПС. Склад полімеризаційної системи і результати полімеризації. [ПБ] 0,0667 моль л⁻¹

Номер дилато-метра	Склад полімеризаційної системи							
	Ізопрен		ПБ		ІПС		Відношення	
	мл	моль л ⁻¹	мл	моль л ⁻¹	мл	моль л ⁻¹	Із:ПВ:ІПС об'ємне	[Із]:[ПВ]:[ІПС] мольне
1	7,0	4,664	0,2422	0,0667	7,76	4,99	-	70
2	5,0	3,331	0,2422	0,0667	9,76	5,18	-	50
3	3,2	2,132	0,2422	0,0667	10,5	5,29	-	32
4	2,5	1,666	0,2422	0,0667	12,2	5,38	-	25
Результати полімеризації								
Номер дилато-метра	Мономер		Початкова швидкість, л моль ⁻¹ с ⁻¹		Порядок 1,04 ± 0,07			
	[M], моль л ⁻¹	lg[M]	V ₀ *10 ⁵	lgV ₀				
1	4,664	0,669	10,23	-3,99				
2	3,331	0,522	8,13	-4,09				
3	2,132	0,329	7,41	-4,13				
4	1,666	0,222	6,46	-4,19				

Кінетичні криві полімеризації ізопрену під дією ПБ в розчині ІПС зображені на рис. 3.26а, а залежність $\lg V_0 - \lg [M]$, необхідна для розрахунку порядку по мономеру, – на рис. 3.26б.

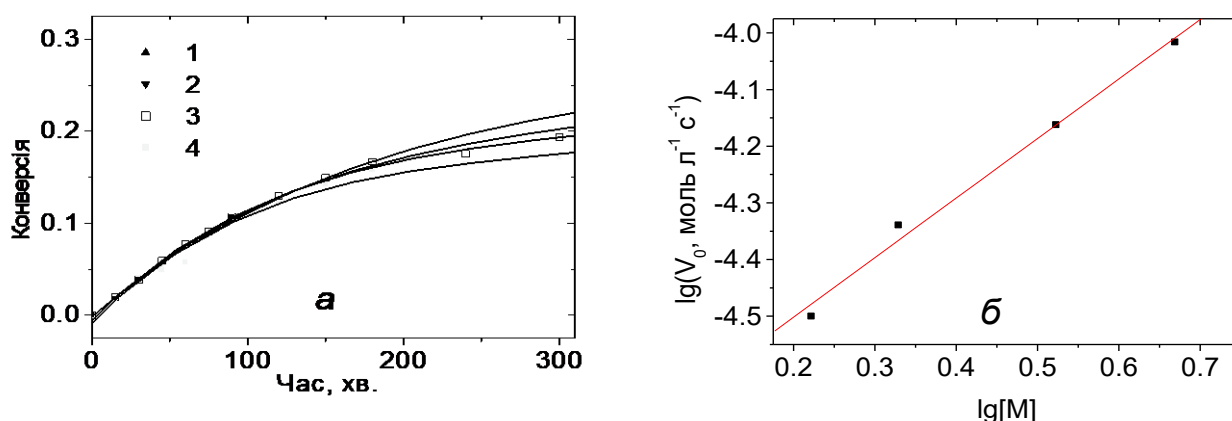


Рис. 3.26. Визначення порядку по мономеру в розчині ІПС під дією пероксиду бензоїлу. Кінетичні криві полімеризації ізопрену (а) та залежність початкової швидкості полімеризації від концентрації ізопрену (б). Концентрації, моль л⁻¹, омономера: 1 – 4,66; 2 – 3,33; 3 – 2,13; 4 – 1,67; ПБ – 0,0667 моль л⁻¹

Аналогічні дані для визначення порядку по ініціатору ПБ демонструють табл. 3.24 і рис. 3.27.

Таблиця 3.24

Визначення порядку по ініціатору при полімеризації ізопрену під дією пероксиду бензоїлу в розчині ІПС. Склад полімеризаційної системи і результати полімеризації. $[M] = 4,664$ моль л⁻¹

Номер дилато-метра	Склад полімеризаційної системи							
	Ізопрен		ПБ		ІПС		Відношення	
	мл	моль л ⁻¹	г	моль л ⁻¹	мл	моль л ⁻¹	$[M]/[I]$ об'ємне	$[M]/[I]$ мольне
1	7	4,664	0,193	0,0532	7,8	6,53	-	88
2	7	4,664	0,155	0,0428	7,85	6,83	-	109
3	7	4,664	0,124	0,0341	7,9	6,88	-	137
4	7	4,664	0,098	0,0270	7,9	6,88	-	173

Результати полімеризації					
Номер дилато-метра	Ініціатор		Початкова швидкість, л моль ⁻¹ с ⁻¹		Порядок
	$[I]$, моль л ⁻¹	$\lg[I]$	$V_0 \cdot 10^5$	$\lg V_0$	
1	0,05324	-1,274	9,483	-4,023	$0,46 \pm 0,03$
2	0,04274	-1,369	8,551	-4,068	
3	0,03411	-1,467	8,006	-4,096	
4	0,02696	-1,569	6,891	-4,162	

Результати полімеризації ізопрену з ПБ показують, що для цього ініціатора реакція полімеризації має порядки, близькі для ідеальної полімеризації: $m = 1,04 \pm 0,07$; $n = 0,46 \pm 0,03$.

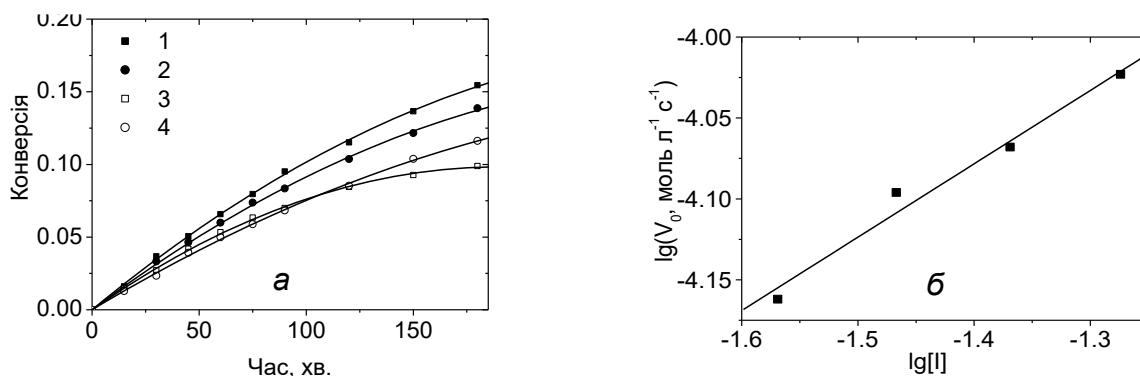


Рис. 3.27. Визначення порядку по ініціатору у розчині ІПС під дією ПБ.

Кінетичні криві полімеризації ізопрену (а) та залежність початкової швидкості полімеризації від концентрації ПБ (б). Концентрації, моль л⁻¹,

ПБ: 1 – 0,0532; 2 – 0,0427; 3 – 0,0341; 4 – 0,0270; ізопрену – 5,52

Порядки реакції полімеризації у розчині ізопропілового спирту під дією гідропероксиду ізопропілбензолу (гіперізу, ГПК). Гіперіз є типовим представником радикальних ініціаторів ряду гідропероксидів, тобто містить одну гідроксильну групу.

Графіки для визначення порядків при полімеризації ізопрену, ініційованій ГПК в розчині ІПС, представлені в табл. 3.25 і на рис. 3.28 для визначення порядку по мономеру, а в табл. 3.26 і на рис. 3.29 для визначення порядку по ініціатору.

Таблиця 3.25

Визначення порядку по мономеру при полімеризації ізопрену під дією гіперізу в розчині ІПС. Склад полімеризаційної системи і результати полімеризації. [ГПК] = 0,592 моль л⁻¹. Загальний об'єм – 12 мл

Номер дилато-метра	Склад полімеризаційної системи							
	Ізопрен		ПВ 45,0 %-ний		ІПС		Відношення	
	мл	моль л ⁻¹	мл	моль л ⁻¹	мл	моль л ⁻¹	[M]/[I] об'ємне	[M]/[I] мольне
1	7,85	5,604	2	0,592	4,15	3,87	3,92	9,47
2	4,71	3,362	2	0,592	7,29	6,80	2,36	5,68
3	3,14	2,242	2	0,592	8,86	8,27	1,57	3,79
4	2,00	1,428	2	0,592	10,00	9,33	1,00	2,41

Результати полімеризації					
Номер дилатометра	Мономер		Початкова швидкість, л моль ⁻¹ с ⁻¹		Порядок
	[M], моль л ⁻¹	lg[M]	V ₀ *10 ⁵ , л моль ⁻¹ с ⁻¹	lgV ₀	
1	5,604	0,7485	9,639	-3,731	1,46 ± 0,05
2	3,362	0,5266	6,884	-4,084	
3	2,242	0,3506	4,584	-4,341	
4	1,428	0,1547	3,165	-4,598	

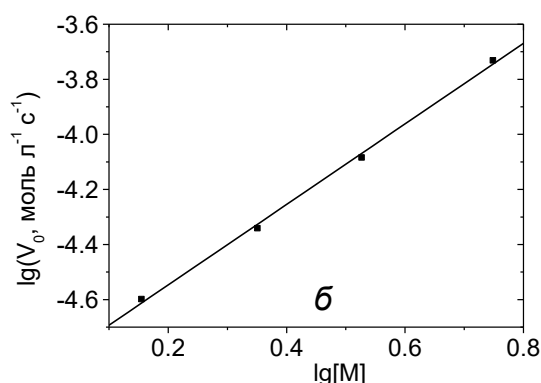
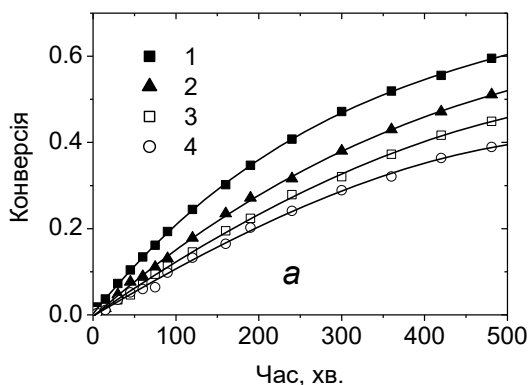


Рис. 3.28. Визначення порядку по мономеру. Кінетичні криві полімеризації ізопрену (а) та залежність початкової швидкості полімеризації від концентрації ізопрену (б) в розчині ІПС під дією ГПК. Концентрації, моль л⁻¹: мономера: 1 – 5,60; 2 – 3,36; 3 – 2,42; 4 – 1,43; ГПК – 0,592

Таблиця 3.26

Визначення порядку по ініціатору при полімеризації ізопрену під дією гіперізу в розчині ІПС. Склад полімеризаційної системи і результати полімеризації. [ГПК] 0,592 моль л⁻¹. Загальний об'єм 12 мл

Номер дилато метра	Склад полімеризаційної системи							
	Ізопрен		ПВ 45,0 %-ний		ІПС		Відношення	
	мл	моль л ⁻¹	мл	моль л ⁻¹	мл	моль л ⁻¹	[М]/[І] об'ємне	[М]/[І] мольне
1	5,7	4,069	3,0	0,856	5,3	4,95	4,75	1,9
2	5,7	4,069	2,5	0,713	5,8	5,41	5,71	2,3
3	5,7	4,069	2,0	0,571	6,3	5,88	7,13	2,8
4	5,7	4,069	1,5	0,428	6,8	6,34	9,50	3,8
5	5,7	4,069	1,0	0,285	7,3	6,81	14,3	5,7

Результати полімеризації					
Номер дилато-метра	Мономер		Початкова швидкість, л моль ⁻¹ с ⁻¹		Порядок
	[М], моль л ⁻¹	lg[M]	V ₀ *10 ⁵ , л моль ⁻¹ с ⁻¹	lgV ₀	
1	0,856	-0,0675	11,60	-3,936	0,67 ± 0,03
2	0,713	-0,1469	10,10	-3,996	
3	0,571	-0,2434	8,27	-4,082	
4	0,428	-0,3686	7,12	-4,148	
5	0,285	-0,5452	5,49	-4,260	

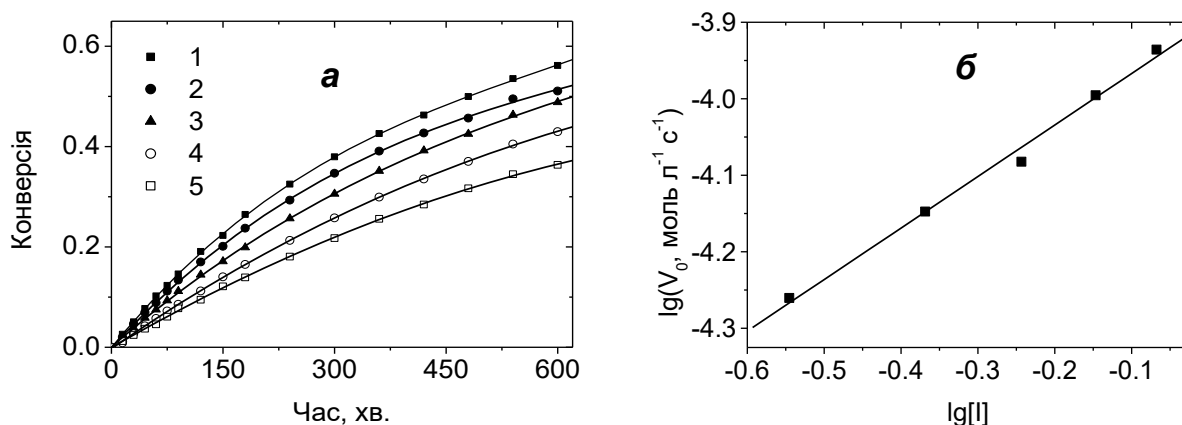


Рис. 3.29. Визначення порядку по ініціатору в розчині ІПС під дією ГПК. Кінетичні криві полімеризації ізопрену (а) та залежність початкової швидкості полімеризації від концентрації ГПК (б). Концентрації, моль л⁻¹:

ГПК: 1 – 0,856; 2 – 0,713; 3 – 0,571; 4 – 0,428; 5 – 0,285; ізопрену – 4,069

Як видно з отриманих даних, гіперіз виявляє порядок по мономеру близький до 1,5. Це свідчить про утворення комплексу мономер-ініціатор. Порядок по ініціатору, як і в разі ПВ, має нестандартне значення 0,67.

3.8.2. Порядки реакції полімеризації ізопрену в розчинах кетонів. Як зазначалося вище, кетони також придатні як розчинники для радикальної полімеризації, ініційованої ПВ. На практиці це ацетон, МЕК або циклогесанон. Однак механізм їхньої дії відрізняється від дії ПВ при полімеризації в спиртах. Тому визначення порядків по мономеру та по ініціатору для кетонів становить інтерес, зважаючи на відсутність літературних даних в системах з ПВ.

Порядки реакції полімеризації в розчині ацетону. Склад полімеризаційних систем і результати визначення порядків реакції полімеризації ізопрену в розчині ацетону, ініційованої ПВ, наведені в табл. 3.27 і 3.28 і на рис. 3.30 і 3.31.

Таблиця 3.27

Визначення порядку по мономеру при полімеризації ізопрену під дією ПВ у розчині ацетону. Склад полімеризаційної системи і результати полімеризації

Номер дилато- метра	Склад полімеризаційної системи							
	Ізопрен		ПВ 45,0 %-ний		ІПС		Відношення	
	мл	моль л ⁻¹	мл	моль л ⁻¹	мл	моль л ⁻¹	[М]/[І] об'ємне	[М]/[І] мольне
1	7,0	5,830	1	1,31	4,0	4,53	4,45	7,0
2	5,2	4,331	1	1,31	5,8	6,57	3,31	5,28
3	4,5	3,748	1	1,31	6,5	7,37	2,86	4,5
4	4,0	3,331	1	1,31	7,0	7,93	2,54	4,0
Результати полімеризації								
Номер дилато- метра	Мономер		Початкова швидкість,		Порядок			
	[М], моль л ⁻¹	lg[М]	V ₀ *10 ⁵ , л моль ⁻¹ с ⁻¹	lgV ₀	1,60 ± 0,07			
1	5,830	0,7657	9,639	-4,155				
2	4,331	0,6366	6,884	-4,346				
3	3,748	0,5738	4,584	-4,444				
4	3,331	0,5226	3,165	-4,550				

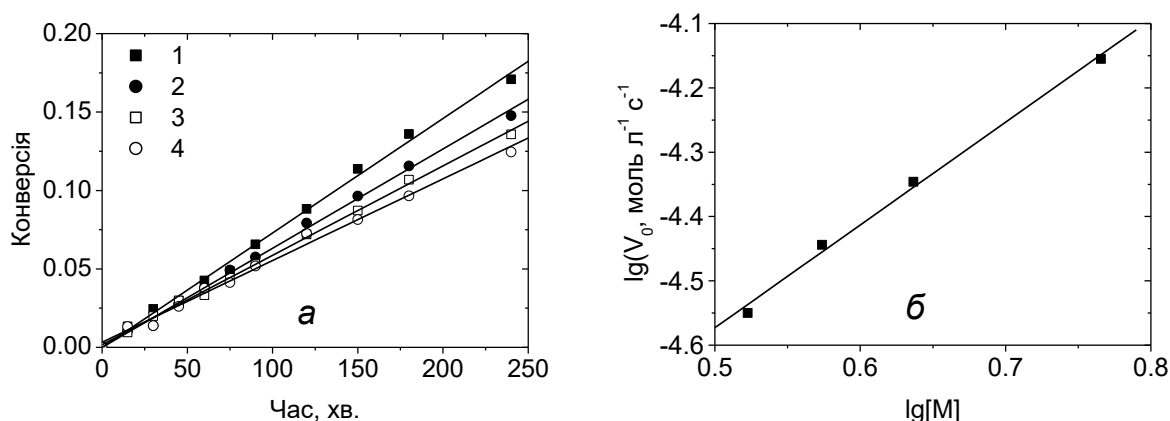


Рис. 3.30. Визначення порядку по мономеру в розчині ацетону під дією ПВ.
Кінетичні криві полімеризації ізопрену (а) та залежність початкової швидкості полімеризації від концентрації ізопрену (б). Концентрації, моль л⁻¹, мономера:
1 – 5,83; 2 – 4,33; 3 – 3,75; 4 – 3,33; ПВ – 1,31

Таблиця 3.28

Визначення порядку по ініціатору під дією ПВ у розчині ацетону. Склад полімеризаційної системи і результати полімеризації ізопрену

Номер дилато- метра	Склад полімеризаційної системи							
	Ізопрен		ПВ 45,0 %-ний		ІПС		Відношення	
	мл	моль л ⁻¹	мл	моль л ⁻¹	мл	моль л ⁻¹	[М]/[І] об'ємне	[М]/[І] мольне
1	6	3,998	1,00	0,9262	8,00	7,25	6,0	4,3
2	6	3,998	0,85	0,7873	8,15	7,39	7,1	5,1
3	6	3,998	0,70	0,6483	8,30	7,52	8,6	6,2
4	6	3,998	0,50	0,4631	8,50	7,71	12,0	8,6
Результати полімеризації								
Номер дилато- метра	Мономер		Початкова швидкість, л моль ⁻¹ с ⁻¹		Порядок			
	[М], моль л ⁻¹	lg[М]	V ₀ *10 ⁵ , л моль ⁻¹ с ⁻¹	lgV ₀	0,82 ± 0,05			
1	0,9262	-0,0333	4,598	-4,337				
2	0,7873	-0,1039	4,139	-4,383				
3	0,6483	-0,1882	3,372	-4,472				
4	0,4631	-0,2552	2,632	-4,580				

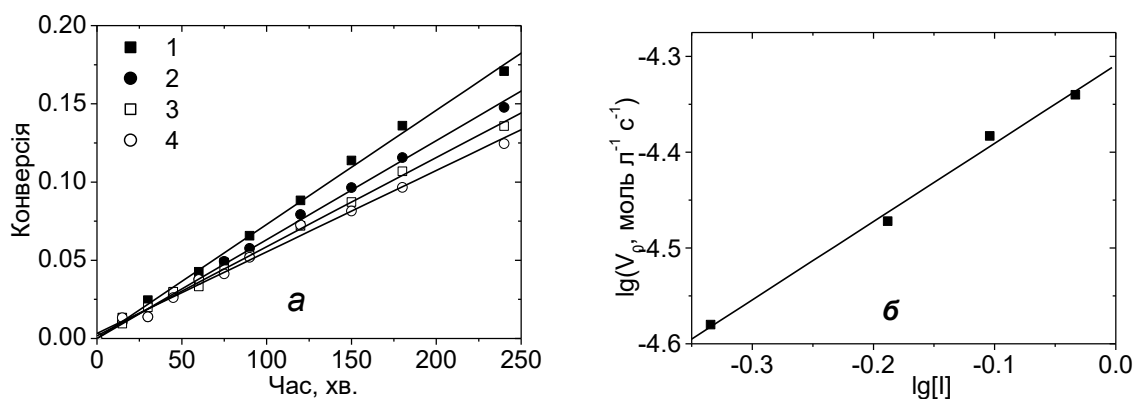


Рис. 3.31. Визначення порядку по ініціатору. Кінетичні криві полімеризації ізопрену (а) та залежність початкової швидкості полімеризації від концентрації ПВ (б) у розчині ацетону. Концентрації, моль л⁻¹, ПВ: 1 – 0,926; 2 – 0,787; 3 – 0,6483; 4 – 0,4631; ізопрену – 4,00

Як видно з даних табл. 3.27 і табл. 3.28, величини порядків у розчині ацетону, як і в розчині ІПС, не відповідають величинам для ідеальної полімеризації, перевищуючи значення 1,5 по мономеру ($1,60 \pm 0,07$) і дорівнюючи $0,82 \pm 0,05$ по ініціатору. Ці величини близькі до значень порядків, отриманих при полімеризації в розчині ІПС.

Порядки реакцій полімеризації ізопрену в розчині циклогексанону. Склад полімеризаційної системи і результати полімеризації ізопрену в розчині циклогексанону під дією ПВ наведені в табл. 3.29 і в табл. 3.30 та на рис. 3.32 і 3.33.

Таблиця 3.29

Визначення порядку по мономеру під дією ПВ у розчині циклогексанону.
Склад полімеризаційної системи і результати полімеризації.

Загальний об'єм 14,93 мл

Номер дилато-метра	Склад полімеризаційної системи							
	Ізопрен		ПВ 47,9 %-ний		ІПС		Відношення	
	мл	моль л ⁻¹	мл	моль л ⁻¹	мл	моль л ⁻¹	$\frac{[M]}{[I]}$ об'ємне	$\frac{[M]}{[I]}$ мольне
1	10	6,694	0,93	1,05	4,0	2,59	10,8	6,4
2	7,5	5,020	0,93	1,05	6,5	4,20	8,1	3,8
3	5,0	3,347	0,93	1,05	9,0	5,82	5,4	2,9
4	3,5	2,343	0,93	1,05	10,5	6,79	3,8	2,2
5	2,0	1,339	0,93	1,05	12,0	7,76	2,2	1,3

Результати полімеризації					
Номер дилато-метра	Мономер		Початкова швидкість, л моль ⁻¹ с ⁻¹		Порядок
	[M], моль л ⁻¹	lg[M]	$V_0 \cdot 10^5$, л моль ⁻¹ с ⁻¹	lgV ₀	
1	6,694	0,8257	26,11	-3,583	1,76 ± 0,14
2	5,020	0,7007	10,96	-3,960	
3	3,347	0,5246	6,917	-4,160	
4	2,343	0,3698	2,998	-4,523	
5	1,339	0,1268	1,432	-4,844	

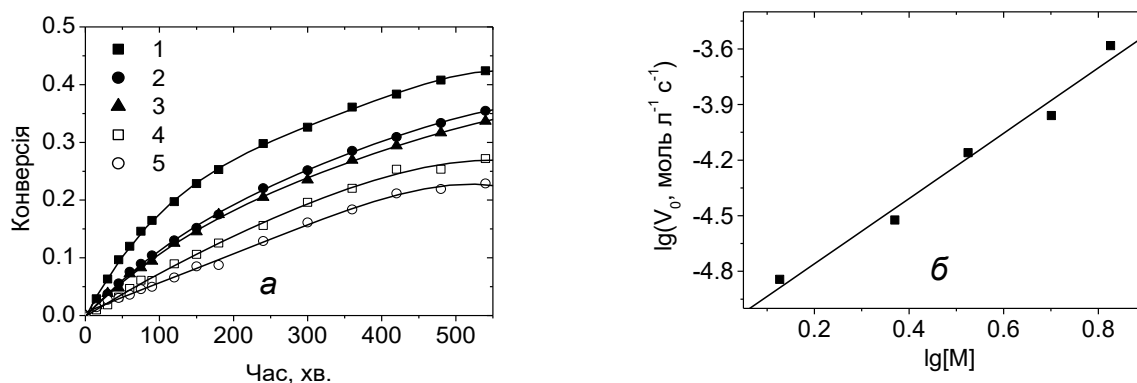


Рис. 3.32. Визначення порядку по мономеру. Кінетичні криві полімеризації ізопрену (а) та залежність початкової швидкості полімеризації від концентрації ізопрену (б) в розчині циклогексанону. Концентрації, моль л⁻¹: мономера:

1 – 6,694; 2 – 5,020; 3 – 3,347; 4 – 2,343; 5 – 1,339; ПВ – 1,05

Таблиця 3.30

**Визначення порядку по ініціатору під дією ПВ у розчині циклогексанону.
Склад полімеризаційної системи і результати полімеризації.**

Загальний об'єм 15 мл

Номер дилато-метра	Склад полімеризаційної системи							
	Ізопрен		ПВ 47,9 %-ний		ІПС		Відношення	
	мл	моль л ⁻¹	мл	моль л ⁻¹	мл	моль л ⁻¹	[M]/[I] об'ємне	[M]/[I] мольне
1	6	3,998	1	1,303	8,00	5,15	6,0	3,1
2	6	3,998	0,85	1,042	8,15	5,25	7,1	3,8
3	6	3,998	0,70	0,847	8,30	5,34	8,6	4,7
4	6	3,998	0,60	0,716	8,40	5,41	10,0	5,6
5	6	3,998	0,50	0,651	8,50	5,47	12,0	6,1

Результати полімеризації					
Номер дилато метра	Мономер		Початкова швидкість, л моль ⁻¹ с ⁻¹		Порядок 0,82 ± 0,05
	[M], моль л ⁻¹	lg[M]	V ₀ *10 ⁵ , л моль ⁻¹ с ⁻¹	lgV ₀	
1	6,694	0,8257	26,11	-3,583	
2	5,020	0,7007	10,96	-3,960	
3	3,347	0,5246	6,917	-4,160	
4	2,343	0,3698	2,998	-4,523	
5	1,339	0,1268	1,432	-4,844	

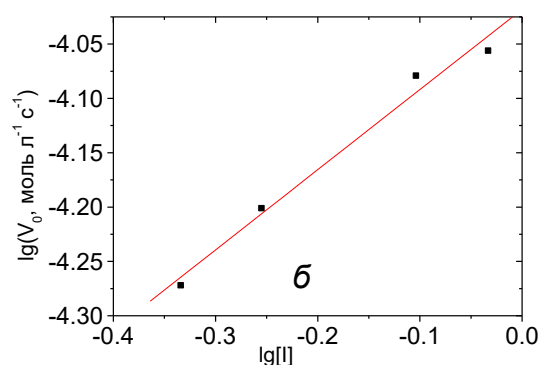
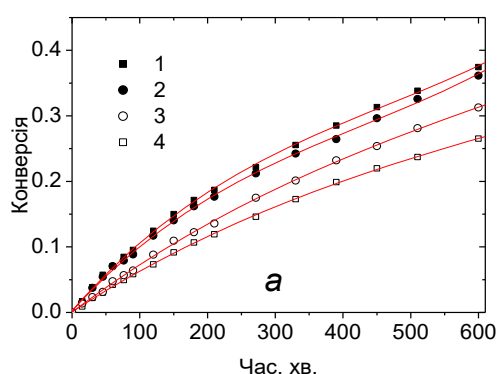


Рис. 3.33. Визначення порядку по ініціатору в розчині циклогексанону.

Кінетика полімеризації ізопрену (а) та залежність початкової швидкості

полімеризації від концентрації ПВ (б). Концентрації, моль л⁻¹,

ПВ: 1 – 1,303; 2 – 1,042; 3 – 0,847; 4 – 0,716; 5 – 0,651; ізопрену – 4,00

Порядки реакції полімеризації ізопрену в розчині циклогексанону, як і в розчині ацетону, мають неідеальні значення. Порядок по мономеру дещо відрізняється в цих кетонах, а по ініціатору – однаковий.

3.8.3. Порядки реакції полімеризації стиролу в розчині ізопропілового спирту. З метою з'ясування особливостей ПВ як ініціатора радикальної полімеризації була проведена полімеризація стиролу і метилметакрилату (ММА) як типових мономерів. Для них величина контракції при 90 °С у довідковій літературі нами не виявлена, тому при розрахунках порядків реакцій користувалися величиною усадки системи згідно з методом, викладеним у розділі 2.1.5. Для цього в експериментально знайдену величину зміни висоти

меніска відносно об'єму мономера $\Delta h_t/V_{mon}$ вводили поправку на діаметр капіляра дилатометра (d^2) і будували графік залежності $\frac{d^2}{V_{mon}} \cdot \Delta h_t$ від часу t . Кутові коефіцієнти B для кінетичних кривих у цих координатах пропорціональні початковим швидкостям і їх можна використовувати для визначення порядків по мономеру та по ініціатору в типовому форматі подвійних логарифмічних координат.

Склад полімеризаційної системи і результати полімеризації стиролу в розчині ІПС під дією ПВ наведені в табл. 3.31 і 3.32 та на рис. 3.34 і 3.35.

Таблиця 3.31

Визначення порядку по мономеру при полімеризації стиролу під дією ПВ у розчині ІПС. Склад полімеризаційної системи і результати полімеризації.

Загальний об'єм 15 мл

Номер дилато- метра	Склад полімеризаційної системи							
	Стирол		ПВ 47,9 %-ний		ІПС		Відношення	
	мл	моль л ⁻¹	мл	моль л ⁻¹	мл	моль л ⁻¹	[М]/[І] об'ємне	[М]/[І] мольне
1	9	5,22	0,9	0,540	4,44	3,87	10,0	9,7
2	7	4,06	0,9	0,540	6,18	5,38	7,8	7,5
3	5	2,90	0,9	0,540	7,93	6,91	5,6	5,4
4	4,3	2,49	0,9	0,540	8,54	7,44	4,8	4,6
Результати полімеризації								
Номер дилатометра	Мономер		Кутові коефіцієнти		Порядок 1,76 ± 0,21			
	[М], моль л ⁻¹	lg[М]	В	lgВ				
1	5,220	0,7176	3,337	0,5233				
2	4,060	0,6085	1,598	0,2037				
3	2,900	0,4624	1,272	0,1045				
4	2,494	0,3969	0,770	-0,1130				

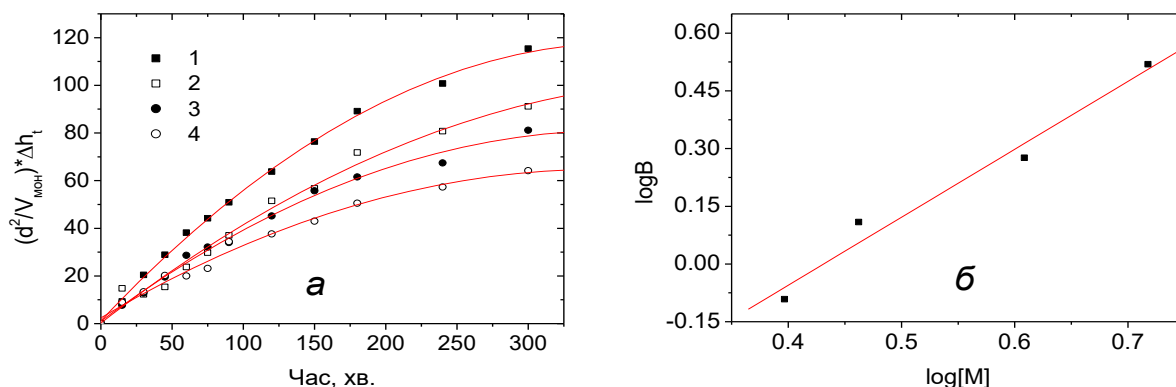


Рис. 3.34. Визначення порядку по мономеру в розчині ІПС. Кінетика полімеризації стиролу (а) та залежність початкової швидкості полімеризації від концентрації стиролу (б). Концентрації, моль л⁻¹, стиролу: 1 – 5,22; 2 – 4,060; 3 – 2,90; 4 – 2,49; ПВ – 0,54

Таблиця 3.32

Визначення порядку по ініціатору при полімеризації стиролу під дією ПВ у розчині ІПС. Склад полімеризаційної системи і результати полімеризації.

Загальний об'єм 15 мл

Номер дилато метра	Склад полімеризаційної системи							
	Мономер		ПВ 45,0 %-ний		ІПС		Відношення	
	мл	моль л ⁻¹	мл	моль л ⁻¹	мл	моль л ⁻¹	[M]/[I] об'ємне	[M]/[I] мольне
1	6	3,48	1	0,926	8,00	6,97	6,00	3,76
2	6	3,48	0,85	0,787	8,15	7,10	7,06	4,42
3	6	3,48	0,7	0,648	8,30	7,23	8,57	5,37
4	6	3,48	0,6	0,556	8,40	7,32	10,0	6,26
Результати полімеризації								
Номер дилато-метра	Ініціатор		Кутові коефіцієнти		Порядок 0,64 ± 0,06			
	[I], моль л ⁻¹	lg[I]	B	lgB				
1	0,9262	-0,0333	0,6963	-0,1572				
2	0,7873	-0,1039	0,6123	-0,2130				
3	0,6483	-0,1882	0,5734	-0,2415				
4	0,5557	-0,2551	0,4901	-0,3097				

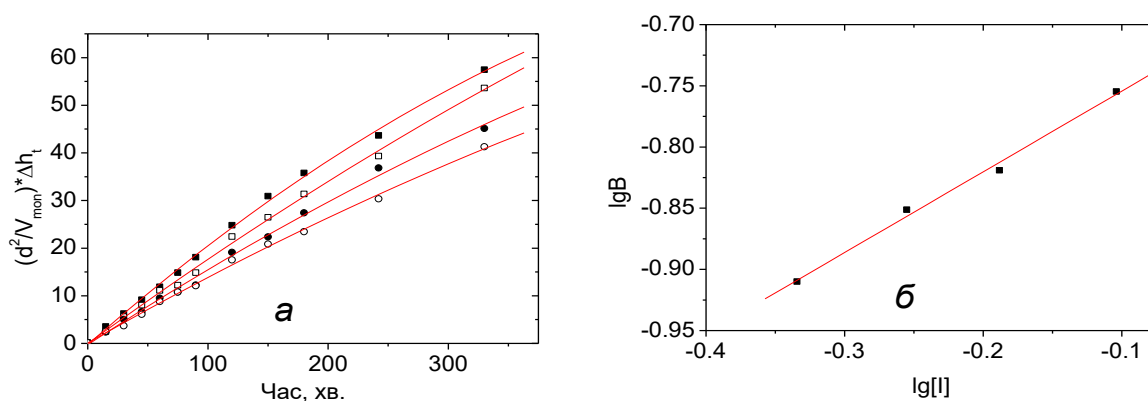


Рис. 3.35. Визначення порядку по ініціатору в розчині ІПС. Кінетика полімеризації стиролу (а) та залежність початкової швидкості полімеризації від концентрації ПВ (б). Концентрації, моль л⁻¹, ПВ: 1 – 0,926; 2 – 0,787; 3 – 0,648; 4 – 0,556; стиролу – 3,48 моль л⁻¹

3.8.4. Порядки реакції полімеризації метилметакрилату в розчині ізопропілового спирту. Склади полімеризаційної системи і результати полімеризації MMA в розчині ІПС під дією ПВ наведені в табл. 3.33 і 3.34 та на рис. 3.36 і 3.37.

Таблиця 3.33

Визначення порядку по мономеру при полімеризації MMA під дією ПВ у розчині ІПС. Склад полімеризаційної системи і результати полімеризації.

Загальний об'єм 15 мл

Номер дилато-метра	Склад полімеризаційної системи							
	MMA		ПВ 47,9 %-ний		ІПС		Відношення	
	мл	моль л ⁻¹	мл	моль л ⁻¹	мл	моль л ⁻¹	[M]/[I] об'ємне	[M]/[I] мольне
1	7,0	4,411	0,9	0,540	7,46	6,50	7,8	9,7
2	5,0	3,151	0,9	0,540	9,46	8,24	5,6	7,5
3	4,0	2,521	0,9	0,540	10,46	9,11	4,4	5,4
4	3,0	1,890	0,9	0,540	11,46	9,98	3,3	4,6
5	2,0	1,26	0,9	0,540	12,46	10,85	2,2	2,3
Результати полімеризації								
Номер дилато-метра	MMA		Кутові коефіцієнти		Порядок 1,37 ± 0,14			
	[M], моль л ⁻¹	lg[M]	B	lgB				
1	4,411	0,6444	20,74	1,316				
2	3,151	0,4982	11,43	1,058				
3	2,521	0,4013	9,792	0,991				
4	1,890	0,2764	6,486	0,812				
5	1,260	0,1003	3,758	0,575				

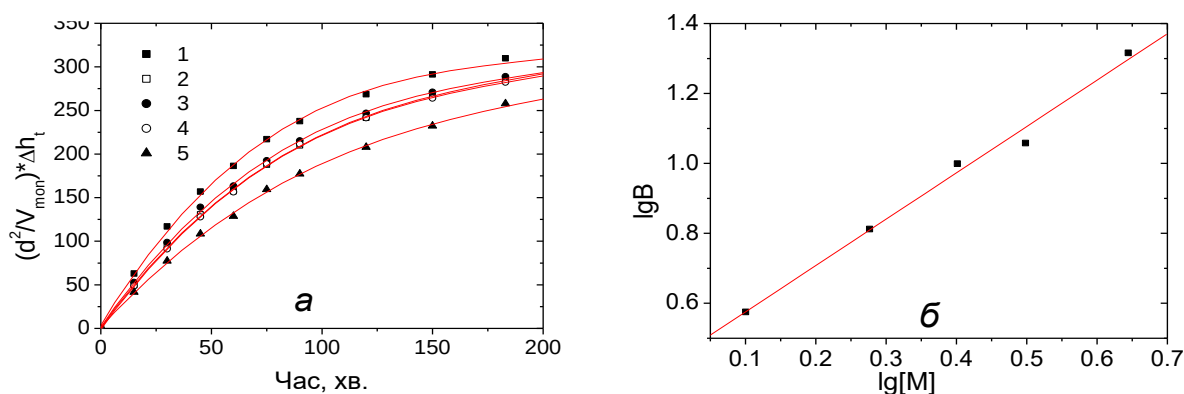


Рис. 3.36. Визначення порядку по мономеру при полімеризації MMA під дією ПВ.

Кінетика полімеризації MMA (а) та залежність початкової швидкості полімеризації від концентрації MMA (б) в розчині ППС. Концентрації, моль л⁻¹, мономера: 1 – 4,41; 2 – 3,15; 3 – 2,52; 4 – 1,89; 5 – 1,26; ПВ – 0,54

Таблиця 3.34

Визначення порядку по ініціатору при полімеризації MMA під дією ПВ у розчині ППС. Склад полімеризаційної системи і результати полімеризації.

Загальний об'єм 15 мл

Номер дилато- метра	Склад полімеризаційної системи							
	ММА		ПВ 47,9 %-ний		ІПС		Відношення	
	мл	моль л ⁻¹	мл	моль л ⁻¹	мл	моль л ⁻¹	[М]/[І] об'ємне	[М]/[І] мольне
1	6	3,78	1,0	0,926	8,00	6,97	6,0	3,8
2	6	3,78	0,85	0,787	8,15	7,10	7,1	4,4
3	6	3,70	0,7	0,648	8,30	7,23	8,6	5,4
4	6	3,78	0,6	0,556	8,40	7,32	10,0	6,3
5	6	3,78	0,5	0,463	8,50	7,40	12,0	7,5
Результати полімеризації								
Номер дилатометра	Ініціатор		Кутові коефіцієнти		Порядок 0,72 ± 0,03			
	[І], моль л ⁻¹	lg[І]	В	lgВ				
1	0,9262	-0,0333	0,6963	-0,1572				
2	0,7873	-0,1039	0,6123	-0,2130				
3	0,6482	-0,1883	0,5373	-0,2698				
4	0,5557	-0,2551	0,4901	-0,3097				
5	0,4631	-0,3343	0,4167	-0,3802				

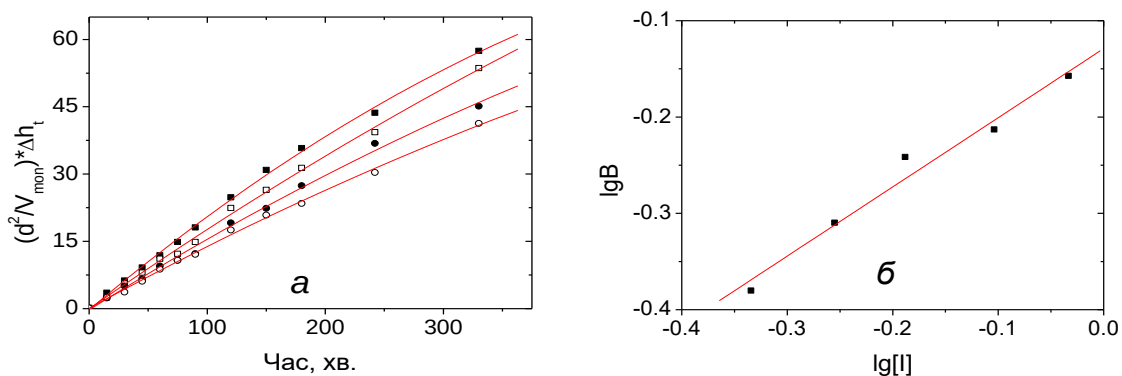


Рис. 3.37. Визначення порядку по ініціатору в розчині ПС при полімеризації MMA під дією ПВ. Кінетика полімеризації (а) та залежність початкової швидкості полімеризації від концентрації ПВ (б). Концентрації, моль л⁻¹, ПВ: 1 – 0,926; 2 – 0,787; 3 – 0,648; 4 – 0,556; 5 – 0,463; MMA – 3,78

З отриманих результатів дослідів видно, що порядки при полімеризації MMA ($m = 1,37 \pm 0,14$ і $n = 0,62 \pm 0,07$) не є ідеальними. Порядок по мономеру значно вищий 1, хоч і менший 1,5. По ініціатору – значно вищий 0,5.

3.9. Обговорення результатів кінетики полімеризації. Результати дослідження кінетики полімеризації свідчать про особливу роль розчинника при полімеризації дієнів під дією ПВ. Оптимальними розчинниками виявилися аліфатичні спирти C₁-C₄. Вони забезпечують прийнятну конверсію олігомерів, достатню функціональність і є зручними щодо легкості видалення розчинника з полімеризаційної системи і повернення його в технологічний цикл.

Полімеризація ізопрену в різних класах розчинників. Конверсії олігоізопрену і початкові швидкості полімеризації близькі за величиною в спиртах C₁-C₃ і помітно зростають у бутилових спиртах C₄, особливо в н-бутиловому спирті (табл. 3.4). Цей спирт можна рекомендувати для використання в промисловому процесі, якщо буде вирішена проблема його регенерації. Відмінності при полімеризації дієнів у різних спиртах пояснюються особливостями взаємодії всіх компонентів системи. Параметри процесу, за якими здійснювалася кореляція між початковою швидкістю полімеризації та властивостями розчинників, визначаються довжиною і розгалуженістю ланцюга спирту. Гліколи (етилєнєліколь і 1,4-єутандіол)

неефективні: баланс неполярної і полярної частин їхніх молекул є неоптимальним через геометрію молекул, яка дозволяє реалізацію зразу двох водневих зв'язків. Це утруднює утворення оптимального для подальшого розкладу комплексу між компонентами системи.

У деяких спиртах початкова швидкість вища, ніж в активному н-бутиловому спирті. Це – циклогексанол, бензиловий спирт, в якому, як зазначалося вище, можливе гідроксилювання в ядро, і аліловий спирт, який містить подвійний зв'язок, здатний кополімеризуватися з ізопреном. Циклогексанол є ефективним розчинником, але висока температура кипіння (161,1 °C) утруднює його використання в технологічному процесі синтезу олігодієнів. Крім того, циклогексанол може окиснюватися з утворенням 1-окси--1-гідропероксициклогексана, який далі перетворюється в пероксид 1-оксициклогексила [94, с. 176]. Термічний розпад цього пероксиду в літературі не описаний.

Високу активність, порівняно з активністю н-бутанолу, показує етилцелозольв. Це, можливо, пов'язано із впливом сусіднього етерного зв'язку на електронну густину гідроксильної групи.

Причина випадання кетонів із загальної кореляційної залежності полягає у відмінності в механізмі їхньої взаємодії з ПВ, яка пов'язана з утворенням хімічної сполуки між кетоном і ПВ і наступного термічного розкладу її. Цей механізм буде докладно розглянуто нижче для полімеризації ізопрену в ацетоні (розділ 5.3.2).

Етери і естери, які мають високу електронодонорну здатність, виявилися неефективними розчинниками в полімеризації дієнів. Діоксан показав дещо вищу активність, вочевидь, завдяки наявності двох атомів кисню, що полегшує комплексоутворення в системі. Вуглеводні також неефективні, причому великої різниці між аліфатичними та ароматичними сполуками не спостерігалось. Низька активність аліфатичних вуглеводневих розчинників зрозуміла з огляду на їхню нездатність до комплексоутворення. Основність ароматичних вуглеводнів не відіграє позитивної ролі у цьому процесі.

Хлорвмісні розчинники значно ефективніші за вуглеводні. Цей ефект пояснюється, швидше за все, наявністю основного атома хлору. Найнижчу активність виявив тетрахлорметан, який не містить атомів гідрогену і має симетричну молекулу. У хлороформі вихід трохи вищий, що пов'язано зі здатністю атома гідрогену до утворення слабких водневих зв'язків [207, с. 286]. Приблизно таку ж активність, як хлороформ, має 1,2-дихлоретан. Хлористий метилен дещо активніший як розчинник, що пов'язано з його більшою спорідненістю до води, зокрема, вищу розчинність у зазначеному ряду [208, с. 9]. Про це свідчить і те, що хлористий метилен є ефективним розчинником у реакціях з полярними речовинами [209]. Привертає увагу висока ефективність як розчинника 1,3-дихлор-2-пропанолу. Наявність двох електронакцепторних атомів хлору знижує електронну густину на тій частини молекули, яка бере участь в утворенні комплексу, що далі розкладається на ініціювальні радикали.

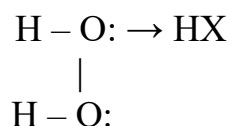
Деякі інші досліджені розчинники також виявилися досить активними щодо початкової швидкості полімеризації. Треба відзначити високу швидкість полімеризації в оцтовій кислоті, проте тут конверсія швидко досягає постійного невисокого значення відносно полімеризації в ІПС. Зважаючи на утворення в цій системі пероксикислот, швидке досягнення граничної конверсії, як і високу початкову швидкість реакції, можна пояснити легким утворенням і розкладом пероцтової кислоти.

Залежність кінетичних параметрів полімеризації від типу розчинника. Використання рівнянь лінійної кореляції. Експериментальні результати щодо кінетики полімеризації в різних розчинниках (табл. 3.4) були проаналізовані з використанням методу багатопараметрової кореляції. Загальні закономірності впливу розчинників на кінетичні параметри полімеризації ізопрену під дією ПВ можна представити таким чином:

1. Кореляція не встановлена між окремими фізико-хімічними властивостями розчинників: поляризуємістю і полярністю, що відповідають за неспецифічну сольватацію; основністю за Пальмом і параметром електрофільності за Райхардтом, які визначають кислотно-основні (специфічні)

взаємодії; членом δ^2 , пропорційним енергії когезії (самоасоціації) рідкої фази, що відіграє важливу роль у радикальних процесах (ефект клітини); молекулярною масою розчинника і початковою швидкістю полімеризації. Тому для обробки даних був застосований метод багатопараметрової кореляції.

2. Найбільш значущим параметром щодо впливу на швидкість полімеризації виявилася електрофільна сольватація E_T за Райхардтом. Важливі також неспецифічні взаємодії в системі. Можна припустити, що первинним актом взаємодії є утворення проміжного стану через взаємодію розчинника з ПВ, де відбувається послаблення зв'язку O-O:



3. Кетони як розчинники випадають із загальної закономірності. Цей факт демонструє інформативну цінність методу багатопараметрової кореляції, тому що механізм дії кетонів у системі, яка досліджувалася, принципово відрізняється від механізму дії спиртів.

Порядки реакції полімеризації по мономеру та по ініціатору.

Важливим питанням для розуміння взаємодії компонентів у полімеризаційній системі під дією ПВ є визначення порядків реакції в системі ізопрен-ПВ-розчинник. ІПС використовується в промисловому процесі, тому його вибрали як базовий спирт для порівняння. У цьому спирті порядки реакції полімеризації не підлягають закономірностям ідеальної радикальної полімеризації. Високі значення порядків в ІПС не піддаються простому поясненню. Виходячи із загальних уявлень про механізм радикальної полімеризації, підвищені значення порядків вказують на активні міжмолекулярні взаємодії між мономером та ініціатором. При утворенні комплексу мономер-ініціатор порядок по мономеру, як знайшов Тобольський, приймає значення 1,5.

У табл. 3.35 зібрані величини порядки по мономеру та по ініціатору при полімеризації ряду мономерів у деяких розчинниках.

Таблиця 3.35

Порядки реакцій по мономеру та по ініціатору при радикальній полімеризації мономерів під дією радикальних ініціаторів

Мономер	Ініціатор	Розчинник	Порядок по	
			мономеру	ініціатору
Ізопрен	ПБ	ІПС	$1,04 \pm 0,07$	$0,46 \pm 0,03$
Ізопрен	ГПК	ІПС	$1,46 \pm 0,05$	$0,67 \pm 0,03$
Ізопрен	ПВ	ІПС	$1,69 \pm 0,04$	$0,74 \pm 0,03$
Ізопрен	ПВ	Ацетон	$1,60 \pm 0,07$	$0,82 \pm 0,05$
Ізопрен	ПВ	Циклогексанон	$1,76 \pm 0,14$	$0,82 \pm 0,05$
Стирол	ПВ	ІПС	$1,76 \pm 0,21$	$0,64 \pm 0,06$
Метилметакрилат	ПВ	ІПС	$1,37 \pm 0,14$	$0,72 \pm 0,03$

Порівняльний аналіз даних табл. 3.35 дозволяє зробити висновок, що величини обох порядків, які наближаються до значень для ідеальної полімеризації (1 і 0,5), мають місце тільки при використанні ПБ. Цей добре вивчений ініціатор виявляє ряд особливостей при розкладі та ініціюванні полімеризації мономерів. Зокрема, має місце перетворення бензоїльних радикалів на фенольні з виділенням вуглекислого газу [47, с. 180]. Однак при вибраних умовах процес полімеризації ізопрену протікає без значних відхилень від ідеальної полімеризації, яка включає тільки три стадії: ініціювання, ріст ланцюга та обрив ланцюга. Передача ланцюга істотно не впливає на порядки реакції.

Інша картина спостерігається при використанні ГПК, який містить гідроксильну групу, здатну до утворення водневого зв'язку [83]. Порядки реакцій у цьому випадку також відхиляються від прийнятих для ідеальної полімеризації. Порядок по мономеру близький до 1,5; по ініціатору він дорівнює 0,67. Величина порядку по мономеру вказує на взаємодію мономера та ініціатора по подвійних зв'язках ізопрену і атома гідрогену гідропероксидної групи. Подібна взаємодія виявлена Денисовими [85] при полімеризації стиrolу під дією ГПК та інтерпретована авторами як свідчення комплексоутворення гідроксильної групи ГПК з подвійним зв'язком стиrolу. Порядок же по

ініціатору за уявленнями Сміта [49] може свідчити про передачу ланцюга на мономер або розчинник. Оскільки передача ланцюга на дієнові мономер практично відсутня, а на розчинник ІПС незначна [60], вважаємо, що в даному випадку відбувається передача ланцюга саме на ініціатор.

Як видно з огляду літературних даних (розділ 1.2.1), величина порядку по мономеру, близька до 1,7, зустрічається в літературі, проте переконливе пояснення такої величини відсутнє. Вона лише вказує на значну взаємодію мономера та ініціатора в полімеризаційній системі, тобто на взаємодію молекули ПВ з подвійними зв'язками ізопрену.

Порядок реакції по мономеру в ацетоні перевищує 1,5. Схожа картина спостерігається в циклогексаноні, де порядок по мономеру ще вищий. Слід зазначити, що обидва порядки в цих розчинниках носять формальний характер, оскільки ініціювання в зазначених системах має специфічні особливості (розділ 5).

Перевищення порядку по мономеру над величиною 1,5 має місце і при полімеризації стиролу. Це вказує на те, що причиною відхилень порядку від ідеальної величини є саме ініціатор ПВ. Якщо за мономер взято ММА, порядок перевищує 1, але не досягає величини 1,5. Це також свідчить на користь утворення комплексу мономер-ініціатор. У такому випадку, можливо, спостерігається проміжний характер ініціювання, коли цей процес здійснюється частково гідроксильними радикалами, а частково радикалами, які утворюються при розкладі комплексу мономер-ініціатор, подібно до того, що спостерігали Денисови [85].

Порядки реакції полімеризації дієнів по ініціатору з використанням ПВ у розчині ІПС знаходяться в порівняно вузькому інтервалі 0,67-0,82 для всіх мономерів. Це може свідчити про схожий характер ініціювання в усіх розглянутих випадках. Оудіан зазначає [47, с. 239], що порядок по ініціатору становить 0,4-0,8 при паралельному протіканні двох реакцій обриву ланцюга – рекомбінації макрорадикалів і обриву первинними радикалами ініціатора. Можливо, в гетерогенній системі обрив ланцюга рекомбінацією здійснюється в розчині, а первинними радикалами – в частинках емульсії. Бреслер і

Єрусалимський [211, с. 273] висловили припущення, що порядок по ініціатору при гетерогенній полімеризації пропорційний концентрації ініціатора $[I]^{2/3}$. Це викликано тим, що швидкість переходу радикалів, які обривають макрорадикали в конденсованій фазі, пропорційна поверхні цієї фази, яка в свою чергу пропорційна концентрації полімеру в ступеню $2/3$. Отримана в роботі величина порядку по ініціатору виявилася близькою до зазначеної вище величини. Проте ці механізми дають незначний вклад, оскільки нижче буде показано, що основним механізмом обриву ланцюгів у процесі полімеризації дієнів є обрив на молекулах ініціатора ПВ.

Порядок по ініціатору виявився однаковим в обох випадках використання кетонів: ацетону і метилкетону. Такий збіг, вочевидь, слід вважати випадковим, оскільки обидва розчинники, хоч і є кетонами, істотно відрізняються за механізмом утворення первинних радикалів [93, с. 186-193]. Причини, що викликають вищенаведені величини порядків, у даний час неможливо пояснити через складний характер ініціювання в сумішах ПВ і кетонів. Як впливає зі схеми полімеризації, запропонованої в роботі [198], процес ініціювання в системі дієн-ацетон-ПВ є досить складним внаслідок утворення гідроксигідропероксидів і розкладу їх (і вторинних радикалів) за декількома маршрутами. Детальний розгляд цієї схеми наводиться в розділі 5.2.

Циклогексанон при взаємодії з ПВ одночасно утворює пероксиди трьох типів, константи розкладу яких відрізняються досить значно [94, с. 178]. Деяка інформація з полімеризації ізопрену в цьому розчиннику була отримана при дослідженні його індивідуальних (гідро)пероксидів [199]. Проте отримані в цій роботі результати неправомірно переносити на ініціювання полімеризації сумішами зазначених трьох типів пероксидів, які утворюються в реальній полімеризаційній системі з використанням циклогексанону як розчинника. Подібні міркування можуть бути застосовані і для пояснення порядків по мономеру та по ініціатору при полімеризації стиролу і ММА. У цих випадках комплекси ПВ з мономерами утворюються, ймовірно, через координацію атома гідрогену ПВ з подвійними зв'язками зазначених мономерів.

3.10. Висновки до розділу 3

Отже систематичне дослідження полімеризації ізопрену в широкому колі розчинників різних класів дало можливість визначити їхній вплив на початкову швидкість полімеризації як основний показник загального впливу на цей процес. Виявилося, що найкращими розчинниками є нижчі аліфатичні спирти C_1-C_4 , особливо *n*-бутиловий спирт. Хоч деякі інші спирти (бензиловий, циклогексиловий, аліловий) показують більш високу початкову швидкість полімеризації, вони мають певні особливості (висока температура кипіння, кополімеризація з ізопреном, можливість гідроксилювання в бензольне ядро тощо), які не дозволяють рекомендувати їх для широкого використання в технології полімеризації дієнів.

Обробка кінетичних результатів методом багатопараметрової кореляції показала, що найбільш значущим параметром, який впливає на швидкість полімеризації, є електрофільна сольватація E_T по Райхардту. Важливі також неспецифічні взаємодії в системі. Кетони випадають із загальної закономірності через особливий характер взаємодії з ПВ з утворенням хімічних сполук.

Визначення порядків реакції полімеризації по ізопрену і по ПВ у ряді розчинників, а також по пероксиду бензоїлу і гіперізу в ІПС показало, що в усіх випадках, за винятком ПБ, величини порядків по мономеру та по ініціатору відрізняються від значень порядків для ідеальної полімеризації. Полімеризація ізопрену під дією пероксиду бензоїлу близька до ідеальної. Це вказує на те, що ізопрен є типовим мономером, а особливості його полімеризації під дією ПВ пояснюються особливостями ПВ як ініціатора. Полімеризація ізопрену в розчині ІПС під дією ПВ не підлягає закономірностям ідеальної радикальної полімеризації. Ці величини вказують на комплексоутворення в дослідженій полімеризаційній системі між мономером та ініціатором, коли, як відомо, порядок по мономеру близький до 1,5. Перевищення ідеального значення порядку по ПВ над 0,5 може бути результатом реакцій передачі ланцюга в системі. Отже підвищені відносно величин ідеальної полімеризації порядки по мономеру свідчать про комплексоутворення між мономером та ініціатором, а по ініціатору – про перебіг реакцій передачі ланцюга на ініціатор.

РОЗДІЛ 4

ПРИРОДА ТА РЕАКЦІЙНА ЗДАТНІСТЬ ГІДРОКСИЛЬНИХ ГРУП В ОЛІГОДІЄНАХ

Гідроксильні групи в олігодієнах ОРД забезпечують отримання матеріалів шляхом взаємодії з реакційними групами інших речовин (твердників, подовжувачів ланцюга, зшиваючих агентів, модифікаторів тощо). Разом з практичним призначенням отримання еластичних матеріалів, гідроксильні групи слугують основним засобом вивчення механізмів синтезу РЗО, включаючи ініціювання та обрив ланцюгів. Зважаючи на різноманітність гідроксильних груп в олігомерах ОРД, які синтезують у розчинах спиртів під дією ПВ, для їхнього дослідження використані як фізичні, так і хімічні методи.

4.1 ІЧ- і ЯМР-спектроскопія олігодієнів з кінцевими гідроксильними групами. Спектри гідроксилвмісних олігодієнів ОРД, отриманих у різних розчинниках, головним чином у спиртах, вивчали методом Фур'є ІЧ-спектроскопії (FTIR). Метод ІЧ-спектроскопії дозволяє диференціювати гідроксильні групи в ланках різної структури. Однак це можливо лише непрямим методом розкладання інтегрального поглинання на складові смуги в області валентних коливань гідроксилів $3000\text{--}3650\text{ см}^{-1}$, що є значною самостійною задачею [212]. Представлена робота містить якісну оцінку спектрів шляхом їхнього порівняння в ряду олігодієнів різних типів.

Вміст гідроксильних груп у досліджених олігомерах становив 1,01-4,12 мас.%, концентрація в масі 0,534-2,180 екв л⁻¹. Для порівняння спектрів використовували олігоізопрен без гідроксильних груп, синтезований з ініціатором азо-біс-ізобутиронітрилом (АІБН, порофор ЧХЗ-57), в роботі позначений як СКІ-П, а також гідроксилвмісний олігобутадієн, синтезований з ініціатором 4,4'-азо-біс-(4-ціанпентанол)ом АЦП (СКД-ГТР). Останній містить дві однакові кінцеві гідроксильні групи. Зазначені олігоізопрени та їхні характеристики наведені в табл. 4.1.

Таблиця 4.1

Характеристика синтезованих олігоізопренів

Ч.ч.	Ініціатор	Розчинник	Вміст ОН-груп, %	Еквівалентна маса	Концентрація [ОН] в масі, екв л ⁻¹
Гомоолігомери					
1	ПВ	Метилловий	1,82	935	0,963
2	ПВ	Етиловий	1,60	1060	0,847
3	ПВ	Ізопропіловий	1,47	1160	0,778
4	ПВ	н-Бутиловий	2,84	590	1,503
5	ПВ	Ізобутиловий	3,80	448	2,010
6	ПВ	втор-Бутиловий	3,59	474	1,899
7	ПВ	трет-Бутиловий	1,69	1006	0,894
8	ПВ	Бензиловий	4,12	413	2,180
9	АЦП	Ацетон	1,85	919	0,979
10	АІБН	Ацетон	—	—	—
Коолігомери (отримані в ІПС)					
11	ПВ	Аліловий*	3,27	520	1,730
12	ПВ	Акрилонітрил*	1,99	855	1,053
13	ПВ	МЕГ*	5,84	291	3,614
*мономери					

Основні смуги поглинання ІЧ-спектра олігоізопрену, отриманого в ІПС, наведені в табл. 4.2. При віднесенні смуг керувалися довідником [213].

Таблиця 4.2

Віднесення смуг поглинання в ІЧ-спектрах олігоізопрену ОРД

Смуга, см ⁻¹	Ланка	Група	Тип коливань
835	1,4- цис	—C(CH ₃)=CH—	С-Н деформ. позаплощинне
845	1,4-транс		
890	3,4-	—C(CH ₃)=CH ₂	С-Н деформ. позаплощинне
912	1,2-	—CH=CH ₂	С-Н деформ. позаплощинне
1077	—	—CH ₂ —OH	С—О валентне
1165	1,4-транс	≡C—OH	С—О валентне
1235	—	—C—O	валентне
1377	1,4-цис + 1,4-транс + 3,4-	—CH ₃	деформ. сим.

1449		$-\text{CH}_3$	деформ. асим.
1644		$-\text{CH}=\text{CH}-$	$\text{C}=\text{C}$ валентне
1666	1,4-цис	$-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$	$\text{C}=\text{C}$ валентне
1714		$>\text{C}=\text{O}$	валентне
2856	—	$-\text{CH}_2-$	валентне сим.
2872		$-\text{CH}_3$	валентне сим.
2928	—	$-\text{CH}_2-$	валентне асим.
2962	—	$-\text{CH}_3$	валентне асим.
3150		$-\text{CH}=\text{CH}-$	$\text{C}-\text{H}$ валентне
3469	—	$-\text{OH}$	валентне

У спектрі олігоізопрену ОРД виділяються інтенсивні смуги валентних коливань метильних і метиленових груп в області $2700\text{--}3150\text{ см}^{-1}$. Перші поглинають при 2962 см^{-1} (асиметричні коливання) і при 2872 см^{-1} (симетричні), другі – при 2928 см^{-1} (асиметричні коливання) і 2856 см^{-1} (симетричні). Піки деформаційних коливань цих груп знаходяться при $835, 845, 890, 912\text{ см}^{-1}$ і використовуються для визначення мікроструктури олігоізопрену. Слабкий пік валентних коливань $\text{C}-\text{H}$ при подвійному зв'язку спостерігається при 3150 см^{-1} , а пік валентного коливання $\text{C}=\text{C}$ – при 1640 см^{-1} .

Спектри олігоізопрену ОРД, синтезованого в розчині ІПС, та його ацетилюваного похідного наведені на рис. 4.1а. Результат ацетилювання проявляється у зникненні поглинання гідроксильних груп, які представлені широкою смугою в області $3150\text{--}3600\text{ см}^{-1}$. Замість цієї смуги з'являється гострий пік при 1745 см^{-1} , що відповідає появі естерних груп (валентні коливання $\text{C}=\text{O}$), і при 1235 см^{-1} (валентні коливання $\text{C}-\text{O}$ груп). Валентні коливання $\text{C}-\text{O}(\text{H})$ у спиртових фрагментах змінюються на валентні коливання $\text{O}-\text{C}$ в естерній групі. Спектр олігоізопрену СКІ-П (рис. 4.1б) майже повністю повторює спектр ацетилюваного зразка; появляється поглинання нітрильної групи $\equiv\text{C}-\text{N}$ при 2234 см^{-1} , яка вводиться ініціатором АІБН.

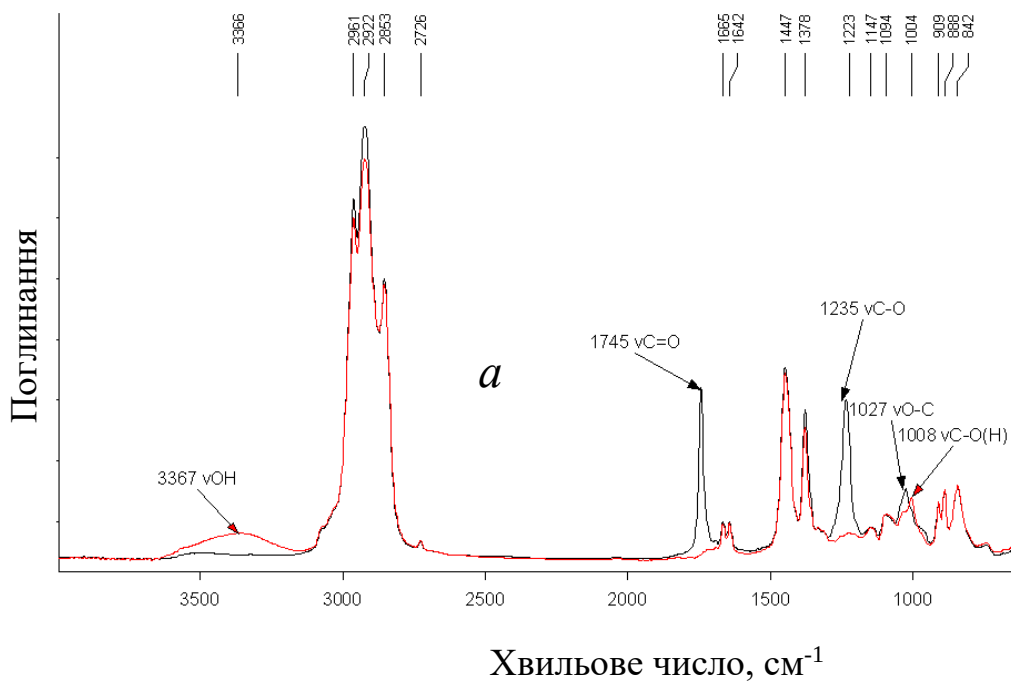


Рис. 4.1. ІЧ-спектри олігоізопрену ОРД і його ацетильованого похідного (а), і нефункціонального олігоізопрену СКІ-П (б)

На рис. 4.2 зображені ІЧ-спектри олігоізопренів, синтезованих у різних спиртах.

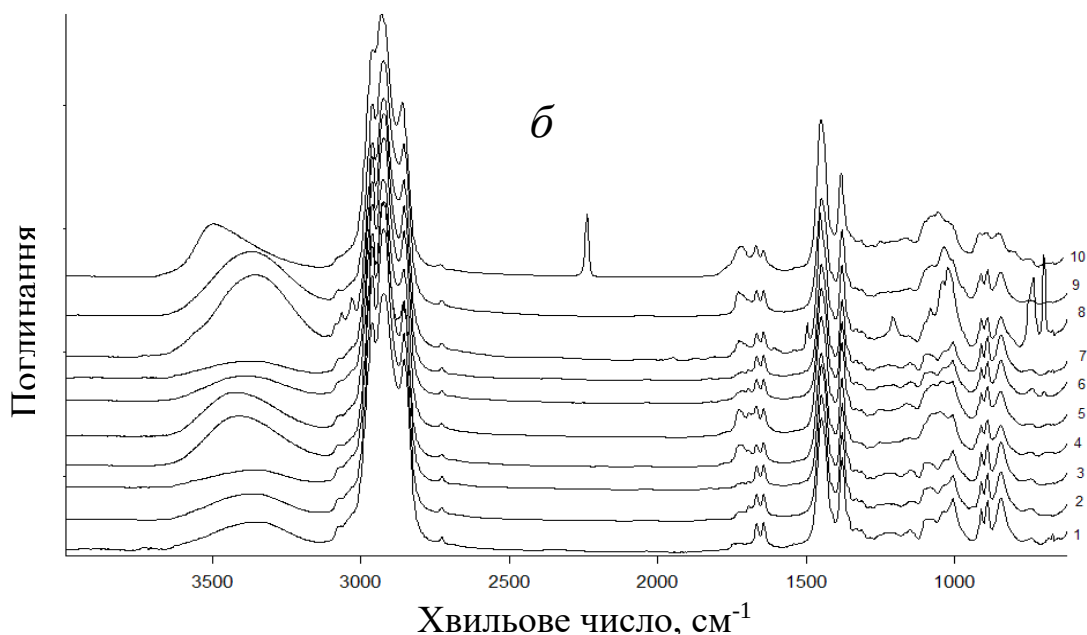


Рис. 4.2. ІЧ-спектри олігоізопренів ОРД в масі, синтезованих у різних спиртах:

- 1 – метиловий; 2 – етиловий; 3 – ізопропіловий; 4 – н-бутиловий;
 5 – ізобутиловий; 6 – втор-бутиловий; 7 – трет-бутиловий, 8 – бензиловий,
 9 – аліловий, 10 – коолігомер ізопрену з акрилонітрилом (отриманий в ППС)

Із рис. 4.2 видно, що в спектрах тільки в деяких деталях є відмінності щодо розташування та інтенсивності смуг. Це свідчить про однаковий механізм синтезу олігодієнів у різних розчинниках. Тільки у зразках 8 та 10 відмінності істотніші. Олігомер 8, синтезований у розчині бензилового спирту, підтверджує входження спирту до складу олігомера. Про це свідчать дві інтенсивні смуги 698 см^{-1} і 734 см^{-1} монозаміщених бензолу (неплоскі деформаційні коливання зв'язку C-H), 1496 см^{-1} (смука валентних коливань зв'язку C=C бензольного ядра), 3030 см^{-1} і 3065 см^{-1} (валентні коливання C-H в бензольному ядрі). У коолігомері з акрилонітрилом з'явився пік поглинання нітрильної групи при 2237 см^{-1} .

Форма смуг поглинання в областях $1000\text{--}1250\text{ см}^{-1}$, $1720\text{--}1740\text{ см}^{-1}$ і $3200\text{--}3700\text{ см}^{-1}$ дещо відрізняється для різних олігомерів. У цих областях поглинають оксигенвмісні групи: спирти, етери, естери та кислоти. З огляду на перекривання і слабе поглинання цих смуг говорити про помітну присутність двох останніх груп (етери та естери) немає підстав. Ідентифікація ж спиртових груп утруднена, оскільки первинні та вторинні гідроксильні групи поглинають у близькому діапазоні частот. Також важко вирізнити смугу поглинання третинних гідроксильних груп.

Ідентифікація ІЧ-спектроскопічним методом інших оксигенвмісних груп, незначні кількості яких визначаються хімічним аналізом (карбоксильні, епоксидні, пероксидні) [104, 105, 214], також утруднена через неможливість чіткого віднесення слабких смуг.

В області поглинання карбонільних груп також спостерігаються деякі незначні відмінності в інтенсивності. Наявність смуги карбонільних груп свідчить про присутність незначної кількості їх в олігомері ОРД, можливо, у складі альдегідів [215].

Найбільший інтерес представляє поглинання в області $3200\text{--}3700\text{ см}^{-1}$. З рис. 4.2 видно, що максимум поглинання змінюється в досить широких межах: від 3348 см^{-1} (зразок 1, отриманий в метиловому спирті), до 3497 см^{-1} в коолігомері ізопрену з акрилонітрилом (зразок 10). Це означає, що гідроксильні групи найбільше асоційовані в масі зразка 1 і мінімально – в

масі зразка 10, тобто асоціація гідроксильних груп у різних олігомерах значно відрізняється. Вуглеводневий ланцюг олігомерів поглинає однаково в різних олігомерах, тому відмінності в спектрах у цій області пояснюються тільки впливом гідроксильних груп. Механізм ініціювання полімеризації ПВ однаковий, про що свідчить і близька мікроструктура олігомерів. Отже відмінності в асоціації гідроксильних груп пояснюються наявністю гідроксилвмісних фрагментів спиртів різної будови, які входять до складу олігомерів на стадії ініціювання [216]. Вірогідно, просторова будова цих ланок визначає структуру асоціатів. Нижче буде показано, що реакційна здатність гідроксильних груп у реакції уретаноутворення значно відрізняється для олігомерів, синтезованих у різних спиртах.

Атовмян зі співр. [111, 112, 152, 153] досліджували олігобутадієндіол з високим ступенем біфункціональності і однаковими кінцевими гідроксильними групами. Вони показали, що електроноакцепторні властивості гідроксильних груп в олігодієнах аналогічні таким властивостям в аліфатичних спиртах. У розчині ТХМ були виявлені смуги вільних гідроксильних груп (3635 см^{-1}), димерів (3520 см^{-1}), автоасоційованих гідроксильних груп ($3200\text{--}3550\text{ см}^{-1}$), зв'язків ОН... π -електрони подвійних зв'язків (3585 см^{-1}). Автоасоціація гідроксильних груп не залежала ні від молекулярної маси, ні від функціональності олігомерів, а тільки від концентрації гідроксильних груп. При нагріванні зразків смуги поглинання гідроксильних груп зсуваються у високочастотну область. При цьому відбувається дисоціація автоасоційованих груп з утворенням комплексів ОН... π -електрони. Електронодонорні властивості вінільної групи слабкіші, ніж у подвійних зв'язків, розташованих в основному ланцюзі. Якщо прийняти ентальпію автоасоційованих груп рівною ентальпії в аліфатичних спиртах $\Delta H = 21,7\text{ кДж/моль}$, то для комплексів ОН... π -електрони в олігомері $\Delta H = 11,1\text{ кДж/моль}$. Рівновага в асоціатах залежить не тільки від концентрації і температури, але й від природи розчинника.

Досліджений у вищезгаданих роботах олігобутадієн, а саме ОБД, є виключно біфункціональним з гідроксильними групами одного типу, тому не

виникало питання про їхню диференціацію. Проте гідроксильні групи одного типу можуть відрізнятися в залежності від участі в різних асоціатах. У більшості ж олігодієнів радикальної полімеризації гідроксильні групи відрізняються структурою ланки, в якій вони знаходяться. Особливо суттєво це проявляється в олігодієнах ОРД [106].

Зроблено спробу розділити поглинання гідроксильних груп на окремі складові шляхом розбавлення розчинів олігомерів. Для цього були приготовані розчини олігоізопрену, синтезованого в н-бутиловому спирті, в двох розчинниках: інертному розчиннику ТХМ, який не взаємодіє з гідроксильними групами олігомера і в сильному електронодонорному розчиннику ТГФ, де всі гідроксильні групи олігомера асоційовані з розчинником. Останній використовується для кількісного визначення гідроксильних груп в олігомерах різного типу завдяки утворенню комплексів ТГФ-ОН [116, 117].

На рис. 4.3 представлені ІЧ-спектри в області 3200-3600 см^{-1} для олігоізопрену, синтезованого в н-бутанолі.

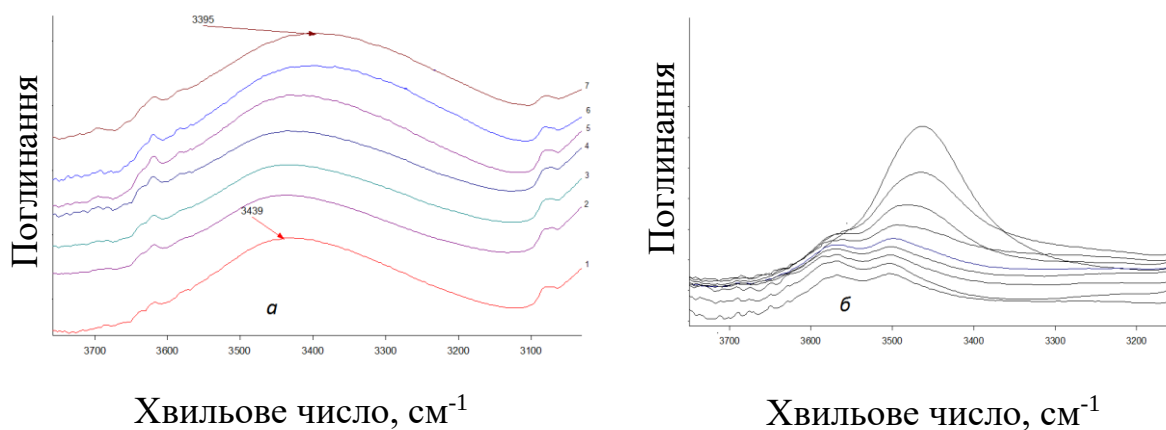


Рис. 4.3. ІЧ-спектри в області 3200-3600 см^{-1} для олігоізопрену, синтезованого в н-бутиловому спирті,,: а) в розчині ТХМ1; б) в розчині ТГФ. Концентрація олігомера, екв л^{-1} : 1 (вихідний олігомер, в масі) – 1,503; розчини: 2 – 0,398; 3 – 0,199; 4 – 0,099; 5 – 0,050; 6 – 0,025

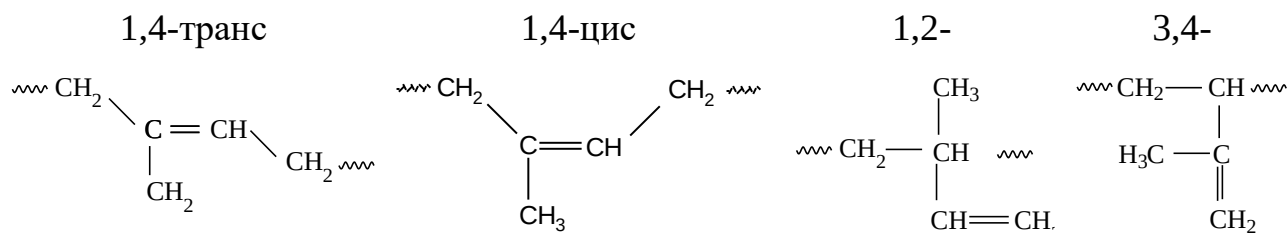
Навіть при дуже сильних розведеннях розчину олігомера в ТХМ вільні гідроксильні групи не виявлені: смуга при 3395 см^{-1} зменшується за інтенсивністю і зсувається до високих частот 3439 см^{-1} (рис. 4.3а), але форма

смуги не змінюється. Можливо, це смуга внутрішньомолекулярних водневих зв'язків, які при розведенні не руйнуються.

Спектри олігомера в розчині ТГФ (рис. 4.3б), показують, що широка смуга поглинання, яка спостерігається в масі при 3459 см^{-1} , при розведенні зміщується до більш високих частот, а саме до 3496 см^{-1} . З'являється нова смуга поглинання при 3566 см^{-1} , яка також трохи зміщується. Виходячи з літературних даних, першу смугу слід віднести до комплексу $\text{ОН}\dots\text{ТГФ}$, а другу 3566 см^{-1} – до комплексу $\text{ОН}\dots\pi$ -електрони. Отже, встановлено, що в досліджених олігомерах навіть при вкрай високих розведеннях не вдається отримати вільні гідроксильні групи, тобто такі, що відповідають 3650 см^{-1} .

Диференціація гідроксильних груп за ІЧ-спектрами в області деформаційних коливань неможлива внаслідок того, що первинні і вторинні гідроксильні групи поглинають практично в одній області ($1000\text{--}1125\text{ см}^{-1}$), а третинні ($1100\text{--}1275\text{ см}^{-1}$) перекриваються іншими смугами.

Мікроструктура. Молекули поліізопрену складаються з чотирьох типів ланок з різною конфігурацією: 1,4- (цис і транс), 1,2- (вінільних) та 3,4- (ізопропенільних):



Мікроструктура є важливим показником властивостей каучуку, в першу чергу, морозостійкості та еластичності [217, с. 362].

Встановлено, що мікроструктура радикальних ГОД істотно не відрізняється від мікроструктури високомолекулярних аналогів [32].

ЯМР-спектроскопія. Роздільне визначення 1,4-цис і 1,4-транс ланок у поліізопрені методом ІЧ-спектроскопії можливе тільки при повній відсутності 1,2-ланок [218], які завжди присутні в полідієнах радикальної полімеризації. Тому для вирішення цього питання залучається метод ЯМР. Цей метод є більш зручним і менш трудомістким для визначення мікроструктури

олігодієнів, не вимагає калібрування і знання коефіцієнтів екстинкції. Протонний магнітний резонанс звичайно достатній для того, щоб вирішити задачу будови олігомерного ланцюга, а також наявності та розташування функціональних груп.

При визначенні мікроструктури олігодієнів користувалися значеннями хімічних зсувів протонів у ланках різної будови олігодієнів [213], наведених в табл. 4.3. Ланки 1,4-цис і 1,4-транс у поліізопрені мають майже однакові хімічні зсуви протонів в метиленових групах і при подвійному зв'язку, а метильні групи показують хімічні зсуви відповідно при 1,63-1,69 м. ч. і при 1,53-1,58 м. ч. Тому вони використовуються для практичного визначення структур обох ланок.

Таблиця 4.3

Віднесення хімічних зсувів у спектрах ^1H олігодієнів, необхідне для визначення мікроструктури

Хімічний зсув, м.ч.					
Ланка	полібутадієн		Ланка	поліізопрен	
	δ	група		δ	група
1,4-цис	2,10	$-\text{CH}-\text{CH}_2-$	1,4-цис	5,12	$>\text{C}=\text{CH}-$
1,4-транс			1,4-транс		
1,2- (вініл)	1,20	$-\text{CH}=\text{CH}_2$	1,2- (вініл)	4,83-4,99	$-\text{CH}=\text{CH}_2$
	-	-	3,4-	4,64-4,73	$>\text{C}=\text{CH}_2$

На рис. 4.4 як приклад зображені ^1H ЯМР-спектри двох олігоізопренів, отриманих в н-бутиловому та ізобутиловому спиртах.

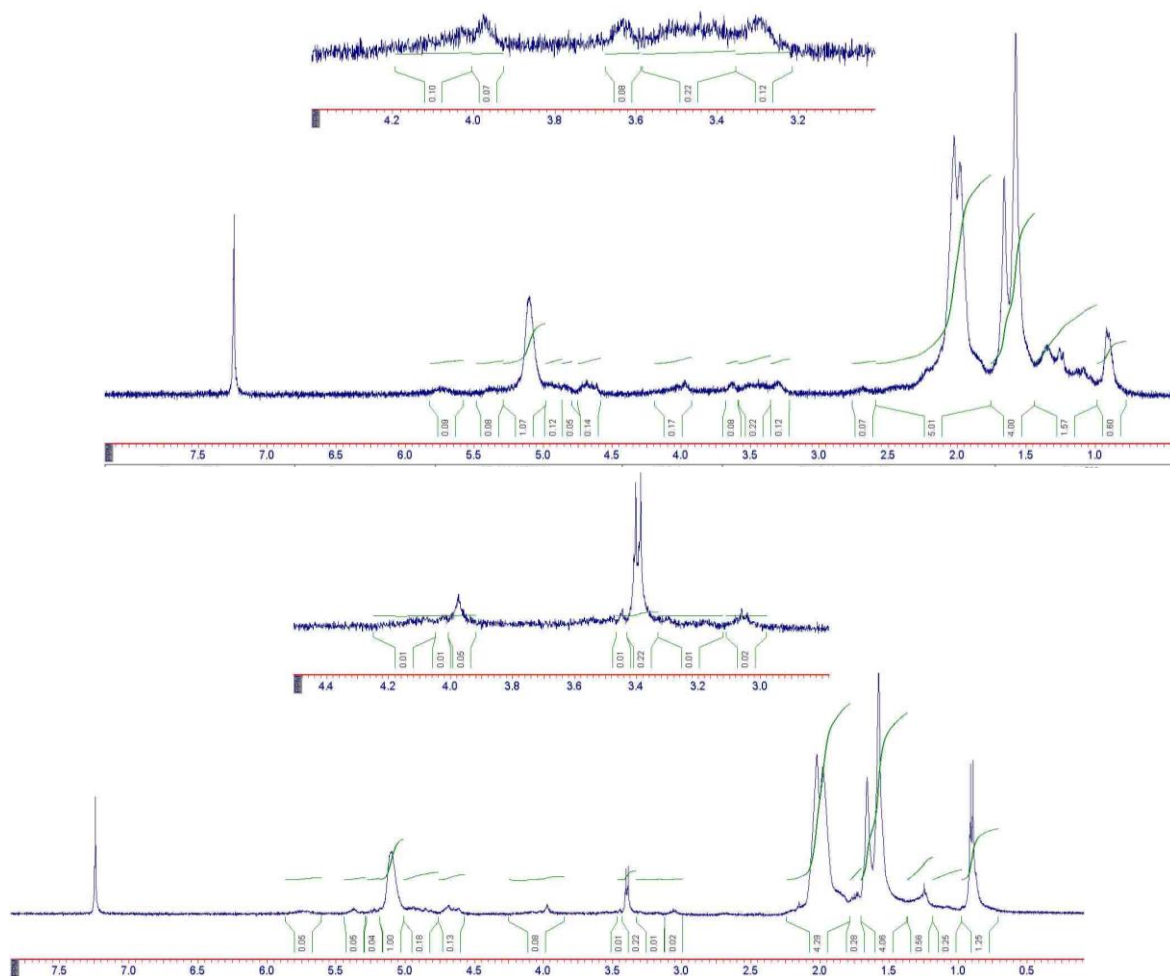


Рис. 4.4. Спектри ^1H -ЯМР олігоізопренів, синтезованих в н-бутиловому (а) і в ізобутиловому (б) спиртах

Мікроструктура ланцюгів олігоізопрену, отриманого радикальною полімеризацією в різних спиртах під дією ПВ, наведена в табл. 4.4.

Таблиця 4.4

**Мікроструктура олігоізопренів радикальної полімеризації
за даними ^1H ЯМР**

Розчинник	Ініціатор	Ланки 1,4-Т:1,4-Ц:1,2-: 3,4-	Література
Етанол	ПВ	85*:7 : 8	219
ІПС	ПВ	87,4*:6,9 :5 :6	220
ІПС	ПВ	56 :32 :6 :6	108
н-Бутанол	ПВ	57,5: 29,9: 6,7: 5,9	27

Продовження табл. 4.4

Ізобутанол	ПВ	56,5: 31,1: 7,2: 5,2	ця робота
Етанол	Азо- біс(ізобутироамідоксим)	60,5: 28,7: 5,5: 5,3	221
*1,4-цис + 1,4-транс			

Мікроструктура ланцюга, розрахована за площею сигналів згідно з табл. 4.3, виявилася близькою для обох олігомерів (табл. 4.4). Проте в областях поглинання протонів у кінцевих ланках, які містять гідроксильні групи, вигляд спектрів і вміст гідроксильних груп у ланках різної мікроструктури має значні відмінності. Вміст гідроксильних груп в олігодієнах визначається за інтенсивністю поглинання протонів у метиленових ланках, які заміщені гідроксильними групами. Це можна пояснити тільки різною структурою кінцевих ланок олігомера, яка визначається будовою кінцевого фрагмента спирту, що входить в олігомер на стадії ініціювання. Звертає увагу також різниця в області 1,0-1,4 м.ч. поглинання метильних груп. Для олігомера, синтезованого в н-бутанолі, профіль поглинання значно складніший, ніж для поглинання олігомера, синтезованого в ізобутиловому спирті. Це може бути результатом більшої різноманітності радикалів, які утворюються з н-бутилового спирту, в якому відрив атома водню може відбуватися з будь-якого місця в ланцюжку. В олігомері, отриманому в ізобутиловому спирті, майже виключно буде відриватися атом водню при третинному атомі карбону.

Типове співвідношення ланок 1,4-цис, 1,4-транс і 1,2- у ланцюзі бутадієну радикальної полімеризації становить 60:15-20:20-25 мол. % [32] і незначно відрізняється для олігомерів, отриманих з різними ініціаторами і в різних розчинниках. Для олігоізопрену співвідношення ланок 1,4-:1,2-:3,4- становить приблизно 88:6:6. Розподіл ланок у ланцюзі, як встановили Танака зі співр. [222], статистичний.

Диференціація гідроксильних груп методом ЯМР. Гідроксильні групи олігоізопренів, синтезованих у спиртах C₁-C₃, були вивчені методом ЯМР з

використанням диференціюючого агента трихлорацетилізоціанату (ТХАЦ). Цей реагент дуже активний у реакції з гідроксильними групами, включаючи третинні [106]. Волога у вихідному олігомері не заважає визначенню гідроксильних груп.

При реакції гідроксильних груп олігоізопрену з ТХАЦ відбувається зміщення сигналів α -протонів у кінцевих ланках з первинними гідроксильними групами в область сигналів груп $=CH_2$ ($\sim 4,6$ м.ч.), з вторинними – в область сигналів груп $=CH-$ ($\sim 5,1$ м.ч.) основного ланцюга. Внаслідок накладення сигналів стає неможливим пряме визначення кількості гідроксильних груп. Тому визначалася різниця інтегральних інтенсивностей сигналів (Δa) і (Δb) у спектрах зразків з рівною концентрацією олігоізопрену, оброблених та необроблених ТХАЦ (рис. 4.5).

Відносний вміст вторинних гідроксильних груп розраховується за формулою:

$$OH_{\text{втор}} = \frac{\Delta b}{\Delta b + \Delta a/2} \cdot 100 \%. \quad (4.1)$$

Якщо в олігомері присутні третинні гідроксильні групи, їхній вміст розраховується за формулою:

$$OH_{\text{трет}} = \frac{S_{NH} - S_{CH_2OH}/2}{S_{NH}} \cdot 100 \%, \quad (4.2)$$

є S_{NH} і S_{CH_2OH} – інтегральні інтенсивності сигналу $-NH$ уретанової групи 9,5-10,5 м.ч. і кінцевих метиленових ланок в області сигналу 3,7-4,0 м.ч.

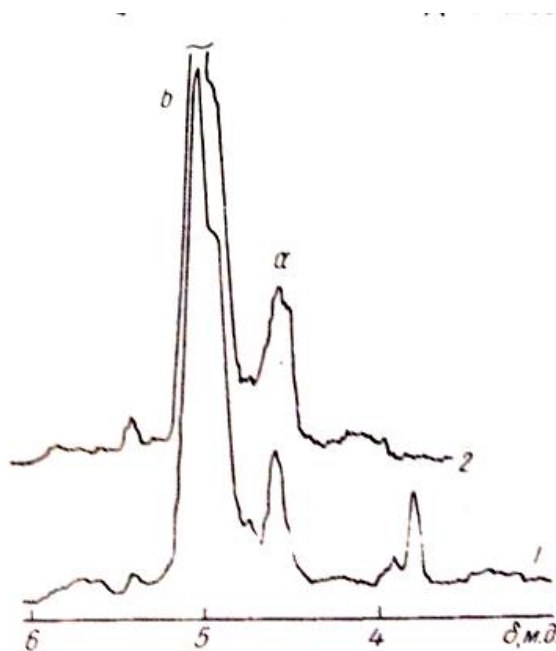


Рис. 4.5. ЯМР-спектри олігоізопрену, отриманого в розчині метилового спирту до обробки (1) і після обробки ТХАЦ (2)

Загальну кількість гідроксильних груп в олігомері $OH_{заг}$ визначали за співвідношенням інтегральних інтенсивностей сигналів NH-протонів і протонів при подвійному зв'язку (область 4,5-6,0 м.д.). Зважаючи на вміст структур 1,2-; 1,4- і 3,4-, ця величина визначалася за формулою:

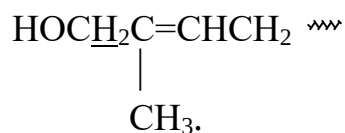
$$OH_{заг} = \frac{S_{NH}}{S_{NH} + y \cdot S_{п.з.}} \cdot 100 \%, \quad (4.3)$$

де: $S_{п.з.}$ – інтенсивність сигналу подвійних зв'язків,; y – частка структури 1,4-.

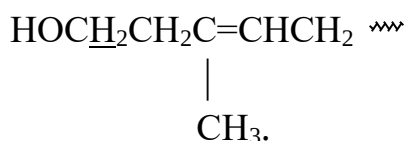
Мікроструктуру олігомерів розраховували за формулами роботи [109].

Як приклад, на рис. 4.5 зображено спектр олігоізопрену, отриманого в розчині метилового спирту.

Сигнали аліфатичних протонів знаходяться в області хімічних зсувів 1-2,5 м.д., олефінових протонів – в області 4,5-6,0 м.д. В області зсувів 3,5-4,0 м.д. сигнали при 3,83 і 3,95 м.д. належать протонам кінцевих метиленових ланок олігоізопрену зі структурою 1,4- в транс- і цис-положенні [120]:



Ці гідроксильні групи вводяться в олігомер на стадії ініціювання. У спектрі олігоізопрену, отриманого в розчині метилового спирту, є широкий сигнал при 3,5 м.ч., який належить фрагменту



Інтегральна інтенсивність сигналу (b) залишається незмінною після добавки ТХАЩ, що свідчить про відсутність у цьому зразку вторинних гідроксильних груп. Вміст спиртових гідроксильних груп визначали за площею піків при 3,5 і 3,7-4,0 м.ч. за формулою:

$$OH_{cn} = \frac{S_1}{S_1 + S_2} \cdot 100, \%, \quad (4.4)$$

де S_1 і S_2 – інтегральні інтенсивності протонів кінцевих метиленових груп спиртового фрагмента і всіх інших ланок з гідроксильними групами.

Вміст гідроксильних груп в олігоізопренах та їхня мікроструктура за даними ^1H ЯМР- спектрів наведено в табл. 4.5.

Таблиця 4.5

Вміст гідроксильних груп в олігоізопренах та їхня мікроструктура

Спирт-розчинник	Вміст гідроксильних груп, мол. %					Мікроструктура. Вміст ланок, %		
	первинних		вторинних	третинних	спиртових			
	загальна	спиртових				1,4-	1,2-	3,4-
Метилловий	100	27,6	-	-	22,6 [220]	85,2	9,0	5,8
Етиловий	77,3	-	22,7	-	19,5 [220] 22 [120]	93,1	1,0	5,9
Пропіловий	69,3	-	30,7	-	-	87,4	7,4	5,2
Ізопропіловий	62,2	-	-	37,8	23,9 [220]	87,4	6,9	5,6

Як демонструє табл. 4.5, в усіх зразках олігоізопрену присутні гідроксильні групи в кількості досить близькій до 25 мол. % від загального вмісту їх, за винятком зразка, отриманого в розчині ПС, де ця цифра дещо вища. Наведений факт підтверджує припущення, висловлене раніше [216], що

спиртові фрагменти входять в олігомер на стадії ініціювання, і кожна четверта гідроксильна група вводиться цими фрагментами.

4.2. Кінетика ацетилювання гідроксильних груп. Гідроксилвмісні олігодієни ОРД, які синтезують радикальною полімеризацією в розчинах спиртів під дією ПВ, відрізняються від інших олігодієнів розташуванням і типом гідроксильних груп [104, 105]. Останні вводяться в олігомери за рахунок реакцій ініціювання, передачі ланцюга і обриву ланцюга. Кінетичне ацетилювання використане як один з методів дослідження гідроксильних груп, а саме їхньої реакційної здатності, зокрема, для диференціації гідроксильних груп.

Експериментальні дані. Разом з олігодієнами ОРД з метою порівняння та аналізу були досліджені деякі ГОД, отримані радикальною полімеризацією дієнів з іншими ініціаторами, а також аніонною полімеризацією (табл. 2.1 і 4.1).

Метод кінетичного ацетилювання, використаний для диференціації гідроксильних груп, докладно описаний у розділі 2.5. Для олігодієнів з гідроксильними групами методика представлена в роботі [188]. Усі вимірювання проводилися при термостатуванні реакційної суміші при 25 °С.

Як зразок, на рис. 4.6 зображено графік конверсії гідроксильних груп у часі в олігодієні, синтезованому в ІПС. Обробкою кінетичних даних за рівнянням другого порядку розраховані константи швидкості ацетилювання менш активних гідроксильних груп. Розрахунки здійснюють по куту нахилу більш пологої ділянки експериментальної залежності, коли більш активні гідроксильні групи вже вичерпалися. Надійні дані одержують тільки для менш активних гідроксильних груп, якими звичайно є групи, які вводяться фрагментами спиртів. Вміст обох типів гідроксильних груп визначається надійно при умові, що є тільки два типи їх. Згідно з даними цієї роботи це виглядає дійсно так. Практично ж це гідроксильні групи, що приєднані безпосередньо до вуглеводневого ланцюга, та гідроксильні групи в спиртових фрагментах.

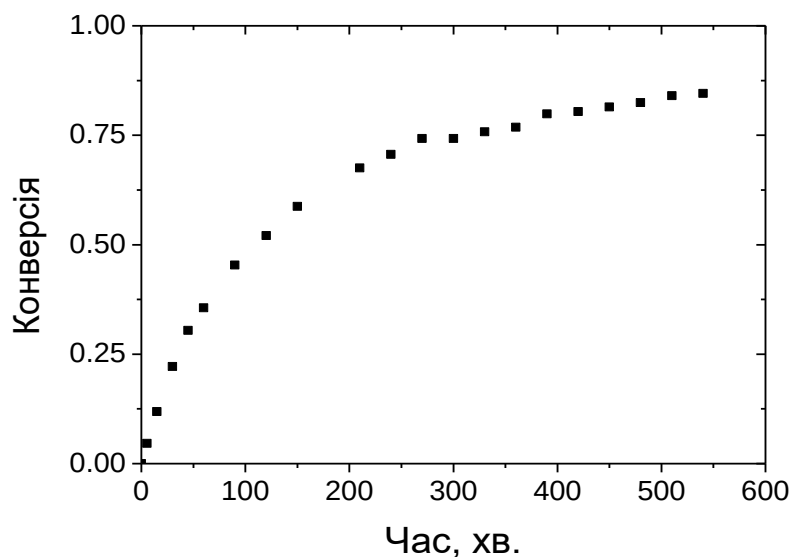
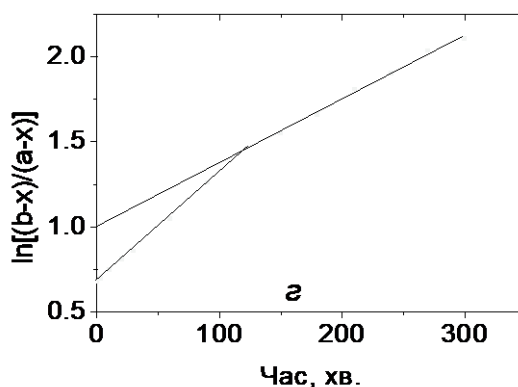
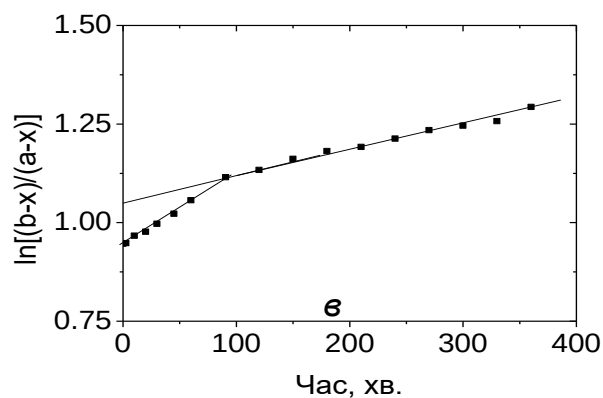
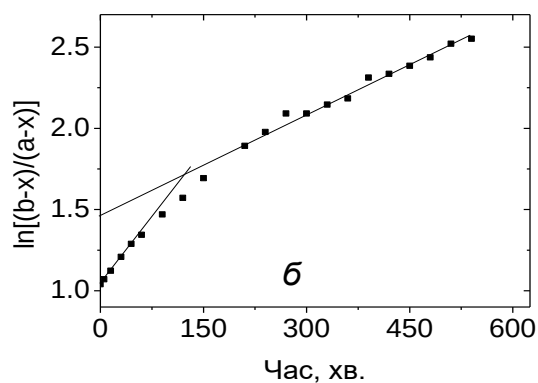
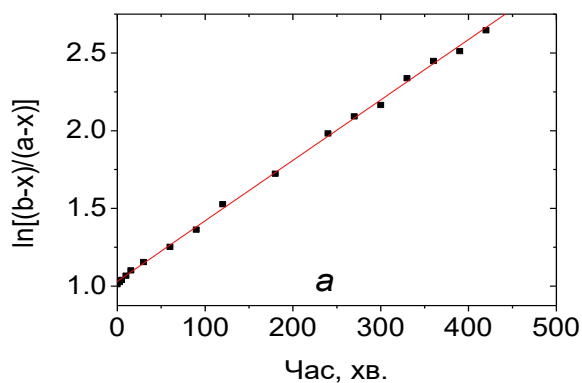


Рис. 4.6. Конверсія гідроксильних груп при ацетилюванні олігоізопрена, синтезованого в розчині ізопропілового спирту

Графіки залежності конверсія-час в координатах рівняння другого порядку для олігодієнів, синтезованих у різних спиртах або з різними ініціаторами, в координатах рівняння другого порядку, зображені на рис. 4.7. Для порівняння наведений графік для поліетеру ППГ (рис. 4.7з).



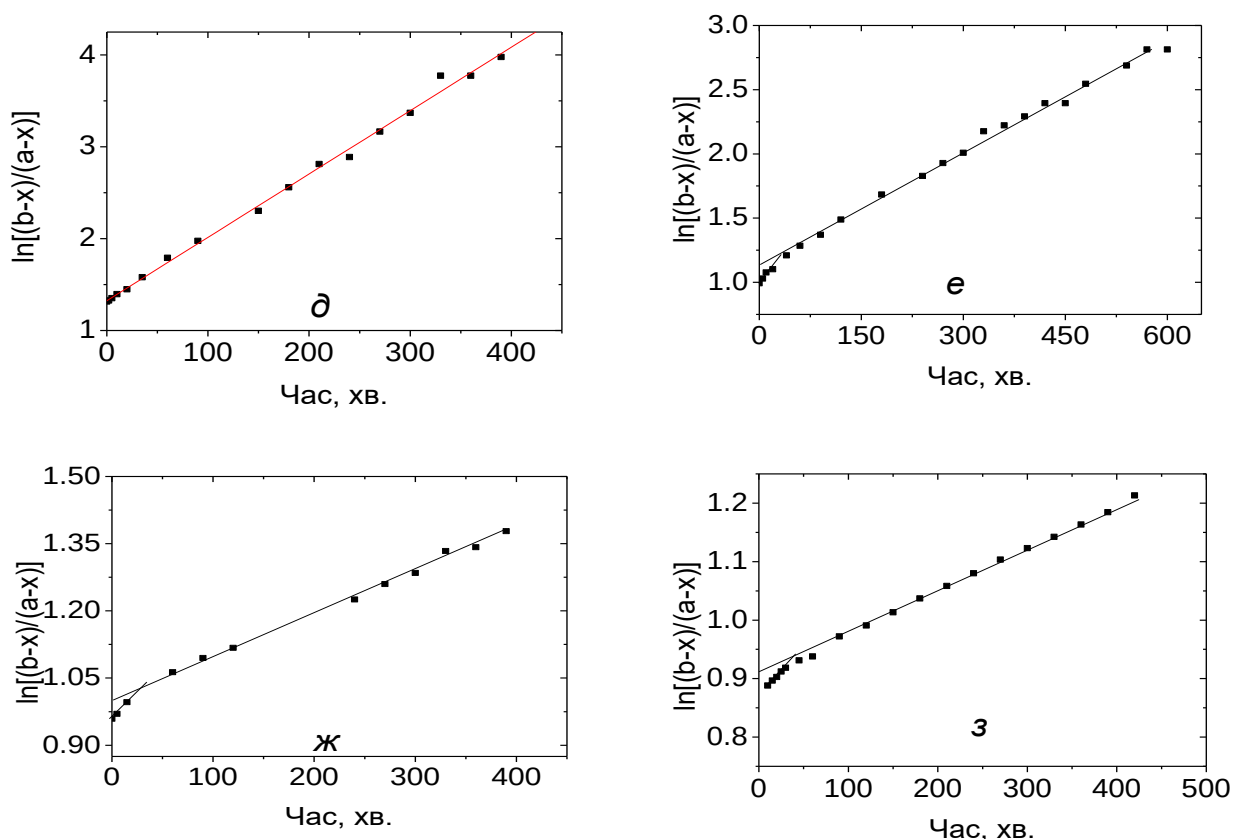


Рис. 4.7. Кінетика реакції ацетилювання гідроксильних груп у координатах рівняння другого порядку (початок на с. 180). Олігомери, синтезовані в:
 а) метиловому спирті; б) пропіловому спирті; в) ізопропіловому спирті; г) ацетоні; д) СКД-ГТР; е) СКДП-Н; ж) ПДИ-1; з) Лапролі-2002

Результати ацетилювання гідроксильних груп олігомерів, отриманих у різних спиртах під дією ПВ, подані в табл. 4.6. За цими даними розраховані константи швидкості ацетилювання менш активних гідроксильних груп, а також мольна частка більш активних гідроксильних груп відносно до всієї кількості їх в олігомерах. Для порівняння у табл. 4.6 наведені константи швидкості низькомолекулярних спиртів, які використовували як розчинники при синтезі олігомерів. Зазначені величини наведені з метою порівняння реакційної здатності гідроксильних груп у спиртах та в олігомерах. Вони наочно демонструють специфіку реакційної здатності гідроксильних груп в олігомерах, синтезованих у різних спиртах. Видно, що низькомолекулярні спирти значно активніші в реакції ацетилювання гідроксильних груп, ніж олігомери.

Таблиця 4.6

Константи швидкості реакції ацетилювання і вміст гідроксильних груп в олігодієсах

Олігомери	Константи швидкості менш активних гідроксильних груп, $k_2 \cdot 10^4$, л моль ⁻¹ с ⁻¹	Вміст більш активних гідроксильних груп a_1 , мол. %	
		фактичний	очікуваний
Олігомери			
Метиловий	3,50	100	75
Етиловий	2,80	78,0	75
Пропіловий	2,39	76,0	75
Ізопропіловий	2,80	86,6	100
Ацетон	4,32	33,9	—
СКД-ГТР	5,82	100	100
СКДП-Н	2,86	17,2	до 30
ПДИ-1	1,26	12,0	—
Лапрол-2002	0,825	14,8	0
Спирти-розчинники для ОРД			
Метиловий	19,27	—	
Етиловий	14,55	—	
Пропіловий	14,75	—	
Ізопропіловий	0,775	—	

Обговорення результатів ацетилювання. Відомо, що гідроксилвмісні ланки в олігодієсах характеризуються великою різноманітністю. По-перше, кінцеві ланки мають різну мікроструктуру. По-друге, кінцеві гідроксильні групи можуть вводитися фрагментами спиртів при ініціюванні, змінюючи будову кінцевого ланки. По-третє, гідроксильні групи можуть входити в олігомер при передачі ланцюга. Як вважають у роботі [203], при передачі ланцюга йде, головним чином, утворення в основному ланцюзі радикального центру, по якому в подальшому відбувається ріст ланцюга, тобто утворюється розгалуження. Обрив ланцюга в розгалуженні здійснюється таким же чином, як і в основному ланцюзі. Тому кінцеві ланки в розгалуженнях, як і в основних ланцюгах, теж будуть мати три конфігурації і по реакційній здатності не повинні відрізнятися одна від іншої. Однак практично ці типи гідроксильних груп неможливо диференціювати.

Будова кінцевих ланок в олігодієсах, в яких знаходяться гідроксильні групи, показана в табл. 4.7. Як зазначалося вище, можлива присутність незначної кількості гідроксильних груп в ланках іншої будови.

включення в олігомер фрагментів з первинними гідроксильними групами. Тому кінетичне ацетилювання гідроксильних груп в олігодієнах ОРД, яке дає можливість диференціювати гідроксильні групи за реакційною здатністю, важливе для визначення їхньої поведінки в різних реакціях.

Розгляд реакції ацетилювання гідроксильних груп почнемо з олігобутадієну СКД-ГТР, який має дві однакові гідроксильні групи на обох кінцях молекули. Функціональність цього олігомера близька до 2 [205]. Як видно з рис. 4.7д, на всьому проміжку часу кінетична залежність у координатах рівняння другого порядкує прямою, чого і слід було очікувати. Практично така ж залежність має місце і для олігоізопрену, отриманого в метиловому спирті (рис. 4.7а). Цей факт свідчить, що гідроксильні групи у фрагменті метилового спирту мало відрізняються за реакційною здатністю в реакції ацетилювання від інших кінцевих гідроксильних груп, які знаходяться в ланках трьох конфігурацій. Це також вказує на те, що гідроксильні групи в кінцевих ланках різної конфігурації розглянутим методом в олігодієнах не розрізняються.

З табл. 4.6 видно, що реакційна здатність гідроксильних груп в олігобутадієні СКД-ГТР значно вища, ніж в олігоізопрені, синтезованому в метиловому спирті. Це, вочевидь, викликано наявністю нітрильних груп у кінцевих ланках СКД-ГТР, які активують реакцію ацетилювання. В олігомері, синтезованому в метиловому спирті, присутні гідроксильні групи двох типів, а саме в спиртовому фрагменті і безпосередньо зв'язаних з мономерною ланкою, які утворюються в процесі ініціювання. Оскільки такі групи не розрізняються, тобто для них $k_1 = k_2$, припускаємо, що константа швидкості кінцевих гідроксильних груп, безпосередньо зв'язаних з мономерною ланкою, дорівнює $k_2 = 3,50 \cdot 10^{-4} \text{ л моль}^{-1} \text{ с}^{-1}$.

Олігомери, отримані в інших спиртах, показують наявність гідроксильних груп з різною реакційною здатністю (рис. 4.7б, в, г, е, ж, з). Про це свідчать зміни на графіках кінетичних залежностей. В олігомерах, отриманих в етиловому і пропіловому спиртах, константи швидкості ацетилювання помітно нижчі (табл. 4.6), ніж в олігомері, отриманому в метиловому спирті. Такі низькі

значення констант швидкості гідроксильних груп в олігомерах, синтезованих у цих спиртах, можна приписати наявності в них вторинних гідроксильних груп. Константа швидкості ацетилювання олігомера, отриманого в ІПС, близька до величини, характерної для вторинних груп.

Олігоізопрен, синтезований у розчині ацетону, має константу k_2 , яка перевищує значення для кінцевих ланок олігомера, синтезованого в метиловому спирті. Це може бути пов'язано з різною структурою кінцевих ланок у таких олігомерах.

Олігомер СКДП-Н, який є коолігомером бутадієну і піперилєну, також містить більш слабкі вторинні гідроксильні групи, але їх небагато. Вони, ймовірно, утворюються при передачі ланцюга на полімер, яка проходить у жорстких умовах полімеризації при температурі синтезу коолігомеру 120 °С.

Каучук ПДИ-1 має гідроксильні групи з низькою порівняно з іншими олігодієнами константою швидкості ацетилювання $k_2 = 1,26 \cdot 10^{-4}$ л моль⁻¹ с⁻¹. Ці групи вторинні, але структура їхніх кінцевих ланок відрізняється від структури ланок олігодієнів радикальної полімеризації.

Нарешті, олігоетер Лапрол-2002, який має вторинні гідроксильні групи, в декілька разів менш активний за олігодієни. Це зумовлюється будовою основного ланцюга, який містить атоми кисню, здатні до утворення по водневих зв'язках п'ятичленних циклів із кінцевими гідроксильними групами.

У двох останніх колонках табл. 4.6 наведено фактичний та очікуваний вміст в олігомерах більш сильних гідроксильних груп. Видно, що узгодженість між ними має місце тільки для олігомерів, синтезованих в етиловому та пропіловому спиртах, а також для олігомерів СКД-ГТР і СКДП-Н. Для олігоізопрєну, синтезованому в ацетоні, і для коолігомеру бутадієну з ізопрєном ПДИ-1 важко передбачити вміст очікуваних гідроксильних груп через недостатню інформацію про будову кінцевих ланок. Відомості про наявність первинних гідроксильних груп в олігоетєрах ППГ є в літературі [129]. Отримані експериментальні результати ацетилювання Лапрола-2002 відповідають цим даним.

Певні труднощі виникають при поясненні результату кінетичного ацетилювання для олігомера, синтезованого в ІПС. Усі гідроксильні групи в ньому мають бути однаковими, оскільки третинні групи не визначаються ацетилюванням. Проте є деяка частка гідроксильних груп іншого типу (13,4 мол. %), які менш активні, ніж основна частка. Можливо, це вторинні гідроксильні групи, які увійшли в олігомер при відриві атома гідрогену метильної групи ІПС. Проте механізм утворення таких груп поки що не з'ясований.

4.3 Кінетика реакції уретаноутворення. Додаткову інформацію про гідроксильні групи в олігомерах ОРД можна отримати при вивченні реакції уретаноутворення, яка більш чутлива до відмінностей у реакційній здатності гідроксильних груп [224]. Проте складність цієї реакції утруднює інтерпретацію результатів. Тому основні зусилля були зосереджені на тому, щоб продемонструвати різницю в кінетичній поведінці олігодієнів, синтезованих у розчинах різних спиртів.

Характер кінетичних залежностей реакції уретаноутворення олігодієнів у масі. РУУ в масі з використанням фенілізоціанату (ФІЦ) і обробку кінетичних даних у координатах рівняння другого порядку при еквівалентному відношенні гідроксильних та ізоціанатних груп проводили згідно з методикою, викладеною в розділі 2.5. Характеристика вихідних олігодієнів наведена в табл. 4.1.

Типову картину зміни ІЧ-спектра при протіканні РУУ демонструє рис. 4.8. Як зразок був вибраний олігобутадієн, отриманий в ізопропіловому спирті. Для контролю кінетики була вибрана смуга поглинання ізоціанатних груп 2260 см^{-1} . Рис. 4.8 демонструє зменшення її інтенсивності у часі аж до повного зникнення. Як видно з рис. 4.8, повне зникнення ізоціанатних груп в масі олігомера при кімнатній температурі за відсутності каталізатора спостерігається лише через добу.

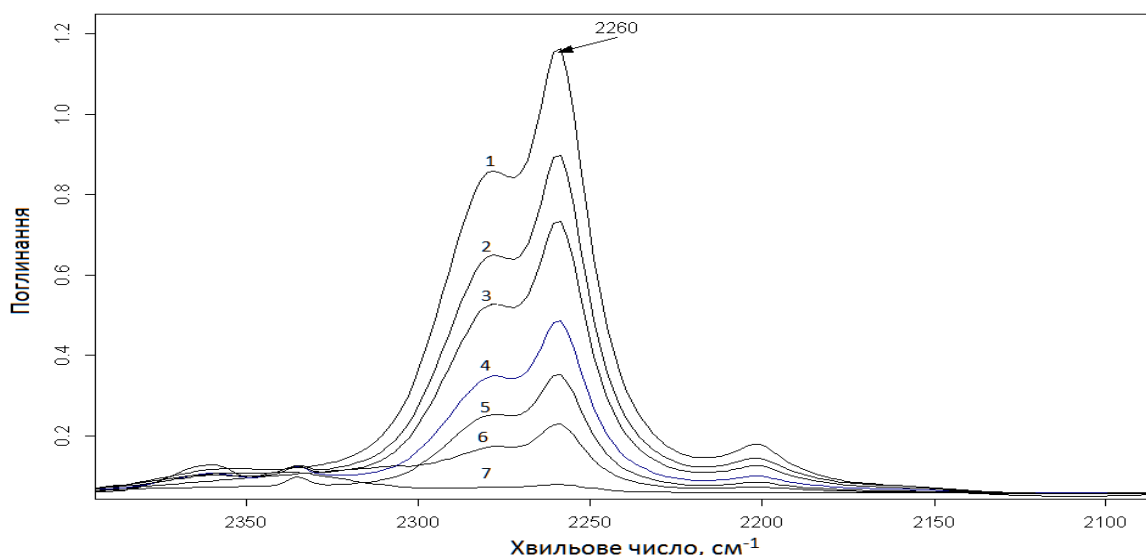


Рис. 4.8. Зміни в спектрах реакційної суміші олігодієн ОРД – ФІЦ. Час, хв.:

1 – 0; 2 – 55; 3 – 85; 4 – 165; 5 – 285; 6 – 405; 7 – 1440

З графіків, побудованих за кінетичними даними РУУ в координатах рівняння другого порядку, було встановлено, що знайдені залежності не підлягають другому порядку в типовій формі прямої у всьому інтервалі часу. Отримані дані на графіках мали ступінчасту залежність, в якій кожний ступінь є прямою в обмежених з обох боків інтервалах часу. На межах прямолінійних ділянок графіків спостерігалися нерегулярності, які демонстрували несплавне їх сполучення. У зв'язку з цим для перевірки відтворюваності та узгодженості результатів разом зі смугою порівняння 2926 см^{-1} були досліджені також менш інтенсивні смуги 842 см^{-1} і 1380 см^{-1} (табл. 4.8). Смуга 842 см^{-1} відповідає позаплощинним деформаційним коливанням С-Н в метильних групах, а смуга 1380 см^{-1} – симетричним деформаційним коливанням метильних груп при подвійному зв'язку в основному ланцюзі. Для вимірювань вибрано олігоізопрен, отриманий у розчині ІПС. По відносних інтенсивностях цих смуг і робочої смуги 2260 см^{-1} ізоціанатних груп були розраховані конверсія α ізоціанатних (тобто і гідроксильних) груп і межі прямолінійних ділянок. Розрахунки конверсії разом з константами швидкостей реакції РУУ для кожної ділянки графіка наведені в табл. 4.8. Обидві величини, наведені у двох останніх стовпцях табл. 4.8, показують високу відтворюваність результатів вимірювань, підтверджуючи правомірність запропонованого підходу до обробки кінетичних даних.

Таблиця 4.8

Константи швидкості РУУ і конверсія ізоціанатних груп, розраховані з використанням трьох внутрішніх стандартів. Початкова концентрація ізоціанатних груп 1,206 екв л⁻¹

Проміжки часу, хв.	Діапазони конверсії	Кутовий коефіцієнт	Час перетину відрізків, хв.	Конверсія в точці перетину	Концентрація на початку ділянки, екв л ⁻¹	Константа швидкості на ділянці, $k \cdot 10^4$, л моль ⁻¹ с ⁻¹	Початкова швидкість на ділянці, $V_0 \cdot 10^4$, моль л ⁻¹ с ⁻¹
Смуга порівняння 842 см ⁻¹							
5-20	0,101-0,404	0,03664	23	0,476	1,206	5,06	7,36
30-60	0,589-0,796	0,09056	62	0,830	0,632	23,9	9,55
70-100	0,864-0,931	0,24720	106	0,942	0,205	201	8,45
110-200	0,946-0,989	0,76879			0,070	1830	8,97
Смуга порівняння 1380 см ⁻¹							
5-20	0,095-0,400	0,03626	23	0,469	1,206	5,01	7,29
30-60	0,583-0,791	0,08970	63	0,826	0,640	23,4	9,58
70-100	0,859-0,930	0,24686	106	0,942	0,210	196	8,64
110-200	0,946-0,988	0,74016			0,070	1762	8,63
Смуга порівняння 2926 см ⁻¹							
5-20	0,087-0,416	0,04128	28	0,547	1,206	5,70	8,29
35-50	0,627-0,760	0,09526	67	0,841	0,546	29,1	8,68
70-90	0,850-0,917	0,26787	107	0,942	0,192	232	8,55
110-200	0,944-0,988	0,69868			0,070	1664	8,15

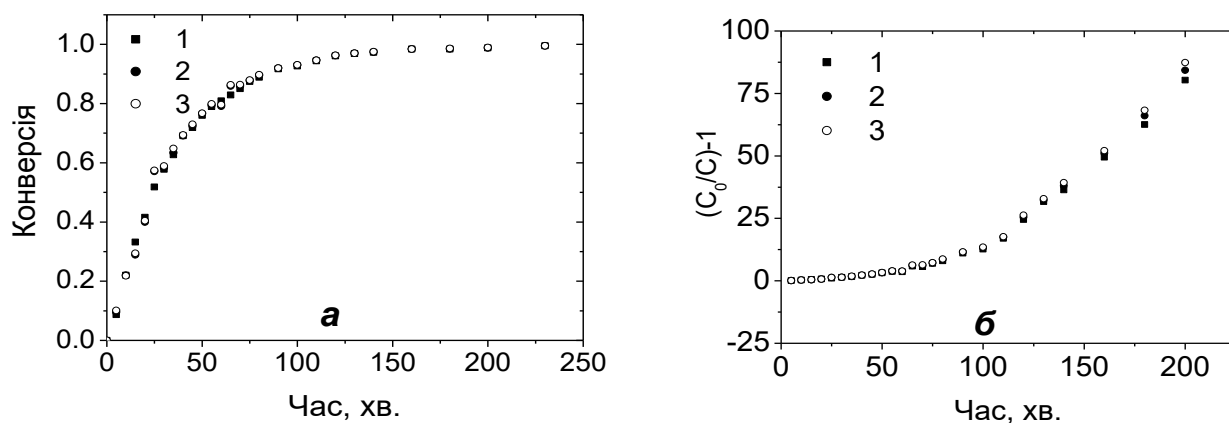


Рис. 4.9. Кінетика взаємодії гідроксильних груп олігоізопрену з ізоціанатними групами фенілізоціанату: а) конверсія ізоціанатних груп; б) кінетична крива в координатах рівняння другого порядку. Хвильове число смуги порівняння, см^{-1} : 1 – 2929; 2 – 1380; 3 – 846

На рис. 4.10 показані криві з рис. 4.9б на окремих ділянках. По них були знайдені точки перетину прямолінійних ділянок, конверсії ізоціанатних груп і час, який відповідає цим точкам, для всіх трьох смуг порівняння (табл. 4.8).

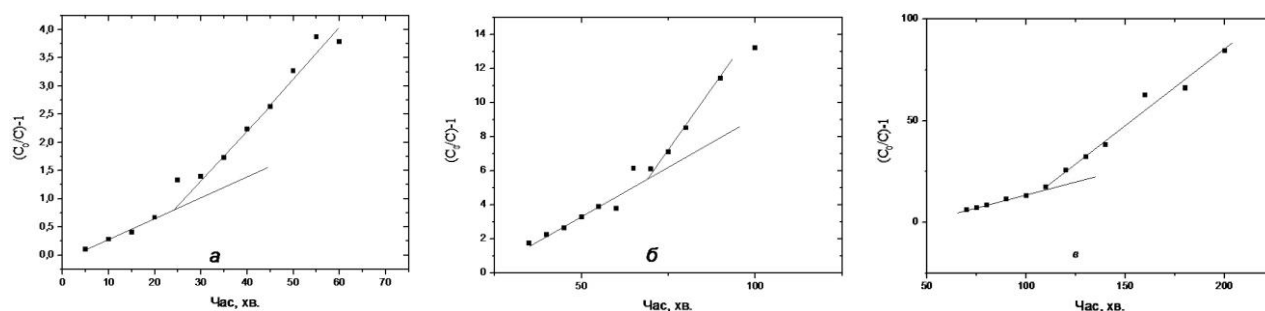


Рис. 4.10. Розширені по осі абсцис ділянки кінетичної кривої з рис. 4.9б.

Проміжки часу, хв.: а) 5-60; б) 35-100; в) 70-200

Зазначені ділянки графіків апроксимуються прямолінійними залежностями з високими коефіцієнтами кореляції r (як правило, $r \geq 0,999$). Загальну криву не вдається апроксимувати з високою точністю будь-якою функцією. Однак для окремих ділянок по кутових коефіцієнтах можна розрахувати константи швидкості другого порядку. При цьому початкові концентрації ізоціанатних груп на кожній ділянці були розраховані за знайденими з графіків конверсіями за вирахуванням груп, які вже прореагували. Висока збіжність результатів вказує

на те, що окремі прямолінійні ділянки дійсно існують і відтворюються. Це свідчить про реальність встановлених явищ, які відбуваються в матриці рідкого каучуку при протіканні РУУ.

Експериментальні дані РУУ олігодієнів, синтезованих у різних спиртах. Нижче наводяться експериментальні дані та розрахункові результати РУУ для олігоізопренів, синтезованих у різних спиртах (табл. 4.11).

Розчинник – метиловий спирт. На рис. 4.11 зображені графіки залежності конверсії ізоціанатних (тобто і гідроксильних) груп і крива другого порядку для олігоізопрену, отриманого в розчині метилового спирту.

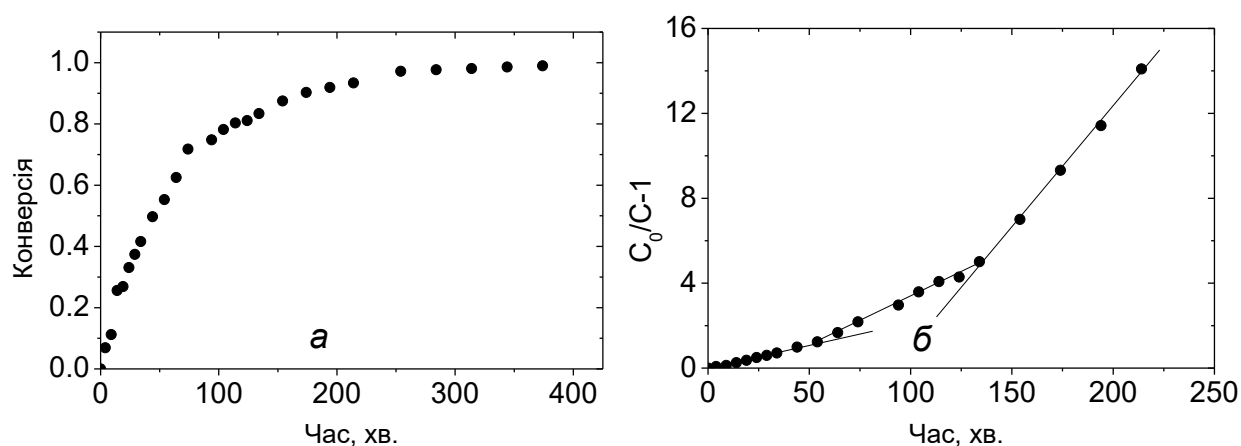


Рис. 4.11. Графік конверсії (а) і крива другого порядку (б) для олігоізопрену, отриманого в розчині метилового спирту. $[NCO] = 0,963$ екв л⁻¹

На графіку конверсії (рис. 4.11а) слід відзначити нерегулярності кривої для значень часу 30-40, 70-80, 120-130 хв. Рис. 4.11б показує, що на залежності другого порядку чітко видно три прямолінійних ділянки зі зміною кута нахилу в зазначених точках (табл. 4.9).

Таблиця 4.9

Характеристика прямолінійних ділянок на графіках залежностей у координатах рівняння другого порядку (рис. 4.11б) для олігоізопрену, отриманого в розчині метилового спирту. $[NCO] = 0,963$ екв л⁻¹

Проміжок часу, хв.	Проміжок конверсій α	Проміжок $[OH]$, екв л ⁻¹	Константа швидкості $k_0 \cdot 10^4$, л моль ⁻¹ с ⁻¹	Початкова швидкість V_0 , моль л ⁻¹ с ⁻¹
0-54	0-0,552	0,963-0,431	4,385	3,34
54-134	0,552-0,834	0,431-0,160	19,8	3,01
134-214	0,834-0,934	0,160-0,064	130	2,73

Як видно з табл. 4.9, з протіканням реакції у часі константи швидкості змінюються східчасто і значно зростають. Однак швидкість реакції при цьому дещо падає внаслідок вичерпання груп, що реагують.

Розчинник – етиловий спирт. У зразку, отриманому в етиловому спирті (рис. 4.12), на кінетичній кривій також виявлені прямолінійні ділянки з різним кутом нахилу – всього чотири ділянки. Як і в попередньому зразку, кут нахилу ділянок послідовно зростає. Відчутна нерегулярність на графіку конверсії відзначена при 55 хв.

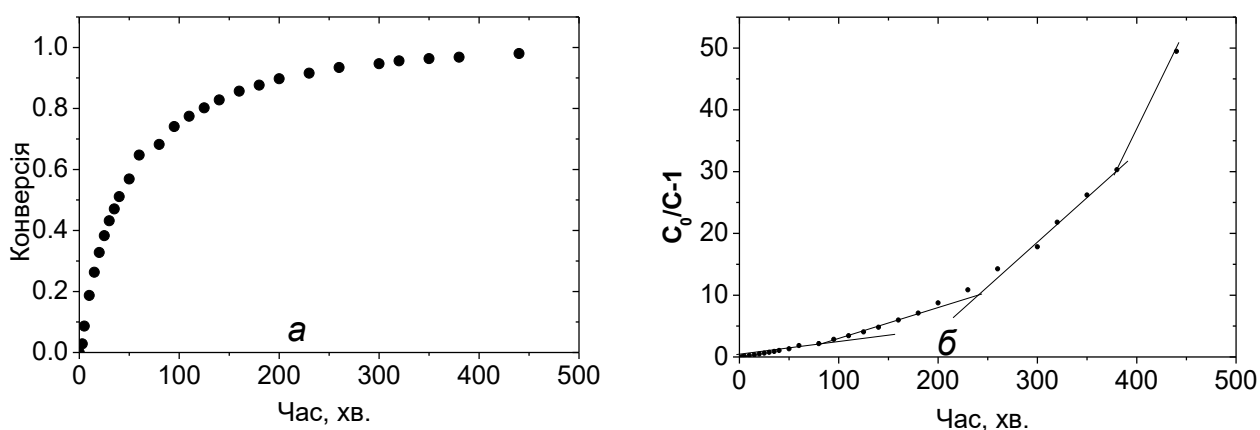


Рис. 4.12. Конверсія ізоціанатних груп (а) і крива другого порядку (б) для олігоізопрену, отриманого в розчині етилового спирту. $[NCO] = 0,846$ екв $л^{-1}$

Розчинник – пропіловий спирт. Результати кінетики РУУ для олігоізопрену, отриманого в розчині пропілового спирту, зображені на рис. 4.13.

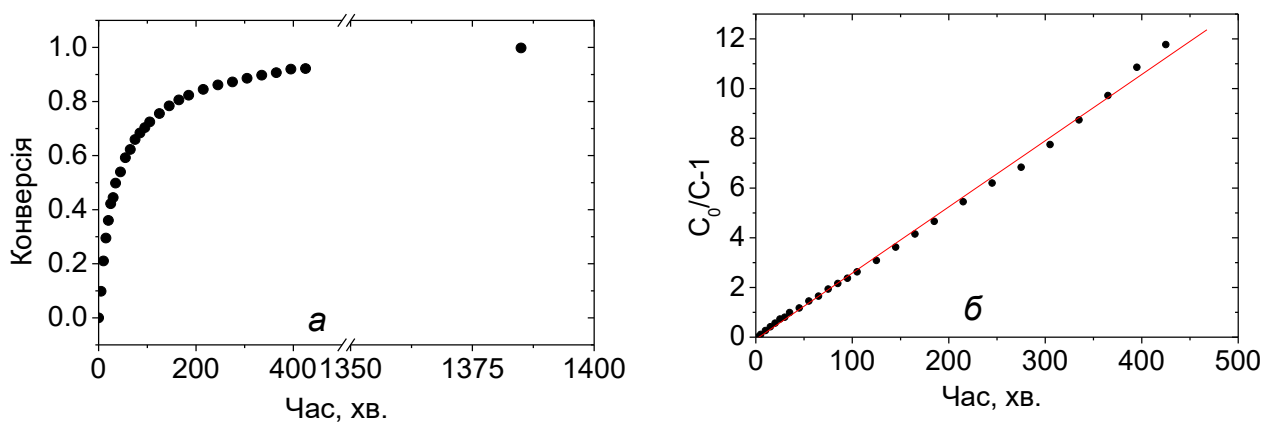


Рис. 4.13. Конверсія ізоціанатних груп (а) і крива другого порядку (б) для олігоізопрену, отриманого в розчині пропілового спирту. $[NCO] = 0,836$ екв $л^{-1}$

Рис. 4.13б демонструє, що залежність в координатах рівняння другого порядку добре лягає на пряму майже у всьому інтервалі часу. Проте відхилення деяких точок не є випадковим: вони відхиляються від прямої на окремих ділянках у той чи інший бік. Розтягнення осі абсцис у часі дозволило відмежувати ці ділянки. Розрахунок показав, що таких ділянок три: 0-25 хв. (конверсія 0-0,422), 30-275 хв. (конверсія 0,445-0,872) і 275-425 хв. (конверсія 0,872-0,922).

Розчинник – ізопропіловий спирт. Графіки кінетики РУУ при еквівалентних концентраціях гідроксильних та ізоціанатних груп зображені на рис. 4.14.

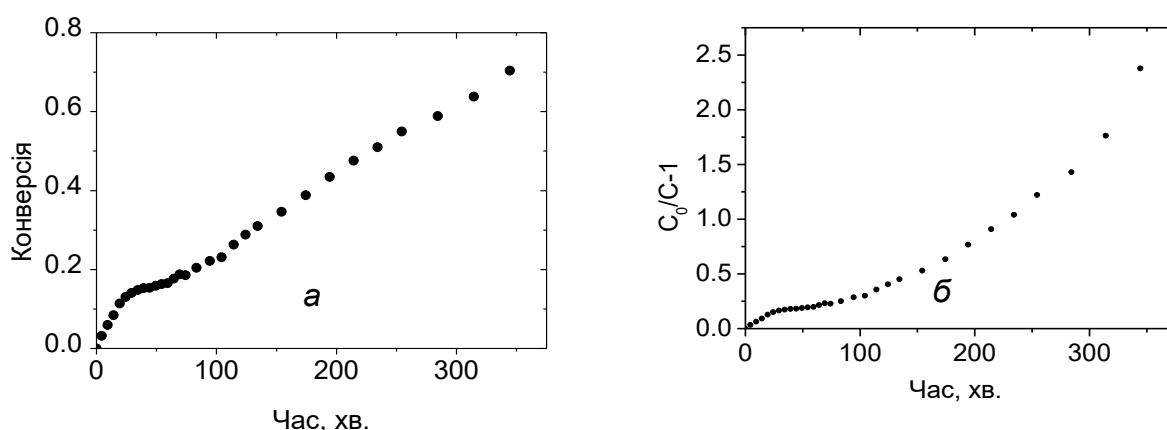


Рис. 4.14. Конверсія (а) і крива другого порядку (б) для олігоізопрену, синтезованого в розчині ізопропілового спирту. $[NCO] = 0,778$ екв л⁻¹

З рис. 4.14 видно, що кінетичні криві мають явно виражений нерегулярний характер. При цьому на відміну від олігомерів, отриманих у метиловому та етиловому спиртах, кут нахилу прямолінійних відрізків на окремих ділянках для олігомера, отриманого в ізопропіловому спирті, зменшується, а потім знову зростає. Графіки на рис. 4.14 недостатньо інформативні. Розтягнення осі абсцис у часі наочно виявляє нерегулярність у зміні конверсії. При цьому можна надійно виділити на графіку чотири прямолінійні ділянки. Розтягнена у часі ділянка графіка з рис. 4.14б в координатах рівняння другого порядку в інтервалі 0-140 хв. показана на рис. 4.15.

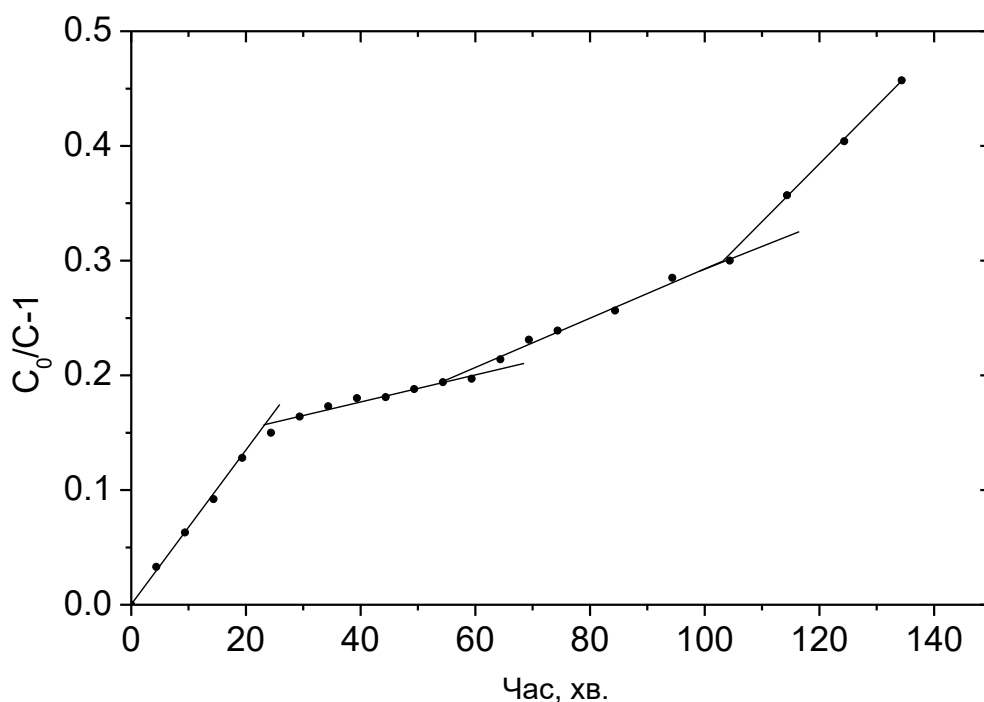


Рис. 4.15. Розтягнена у часі ділянка графіка залежності з рис. 4.14б в інтервалі 0-140 хв.

Аналізуючи графіки на рис. 4.14 і рис. 4.15 можна зробити висновок, що крива другого порядку для олігомера, отриманого в розчині ІПС, має своєрідний характер. Швидке зростання ординати протягом перших 20 хв. ($\alpha = 0,15$) змінюється різким уповільненням. Хоч на графіку в інтервалі часу 19-114 хв. також можна виділити короткі прямолінійні ділянки, вся ця область може розглядатися як зона нерегулярності. Лише після 114 хв. ордината знову лінійно зростає. У загальних рисах повторюється хід кривої конверсії з рис. 4.14а.

Розчинник – н-бутиловий спирт. Залежність в координатах рівняння другого порядку для олігомера, синтезованого в н-бутиловому спирті, має, як і в олігомерах, синтезованих в інших спиртах, має ще більш виражений ступінчастий характер. Нерегулярності в області конверсій 0,4-0,6 (час реакції 27-42 хв.) помітно проявляються вже на графіку рис. 4.16а. Обробка кривої конверсії в координатах рівняння другого порядку (рис. 4.16б), показує, незважаючи на нерегулярності, чітко виражені прямолінійні ділянки. Графік на рис. 4.16б обмежений часом реакції 142 хв. для кращого виявлення кутів нахилу ділянок.

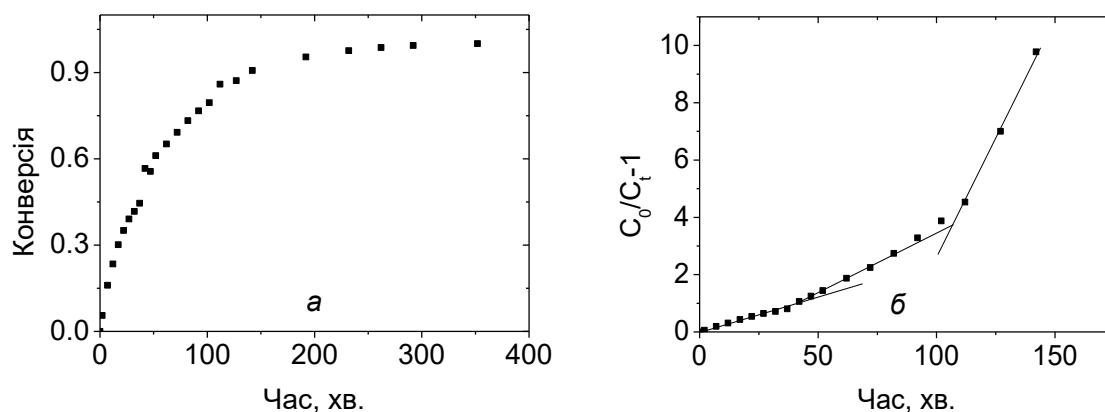


Рис. 4.16. Конверсія (а) і крива другого порядку (б) для олігоізопрену, отриманого в розчині н-бутилового спирту. $[NCO] = 1,503$ екв л⁻¹

Область нерегулярності у розтягнутому масштабі на рис. 4.17 дає чітке уявлення про розрив плавності графіків. Прямі ділянки до і після нерегулярності мають різні кути нахилів і плавно не сполучаються між собою.

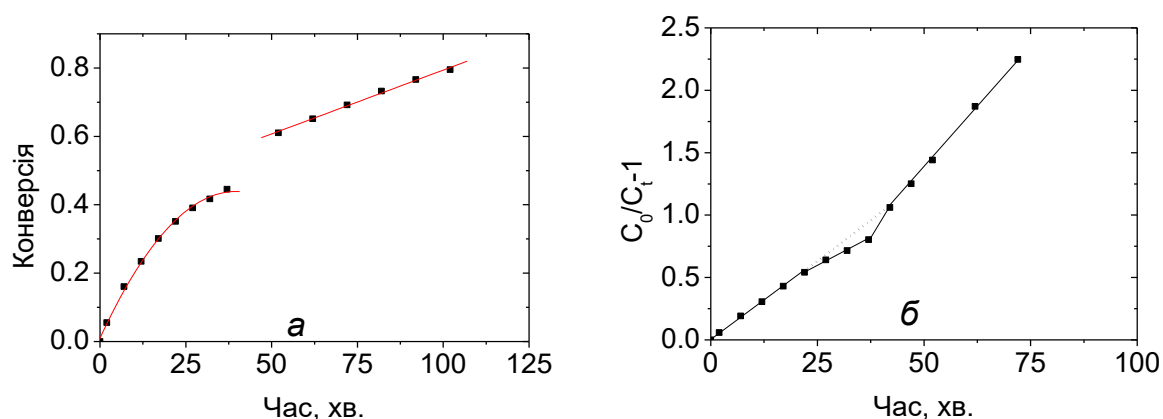


Рис. 4.17. Графіки в області нерегулярності для олігомера, отриманого в н-бутиловому спирті: а) в координатах конверсія-час; б) в координатах рівняння другого порядку

Розчинник – ізобутиловий спирт. Графік у координатах рівняння другого порядку для олігоізопрену, синтезовано в ізобутиловому спирті (рис. 4.18), має чотири чітко виражені ділянки зі зменшенням кута нахилу на другій ділянці відносно першої і підвищенням на третій і четвертій ділянках (рис. 4.18б). Широка область нерегулярності спостерігається при 120-150 хв.

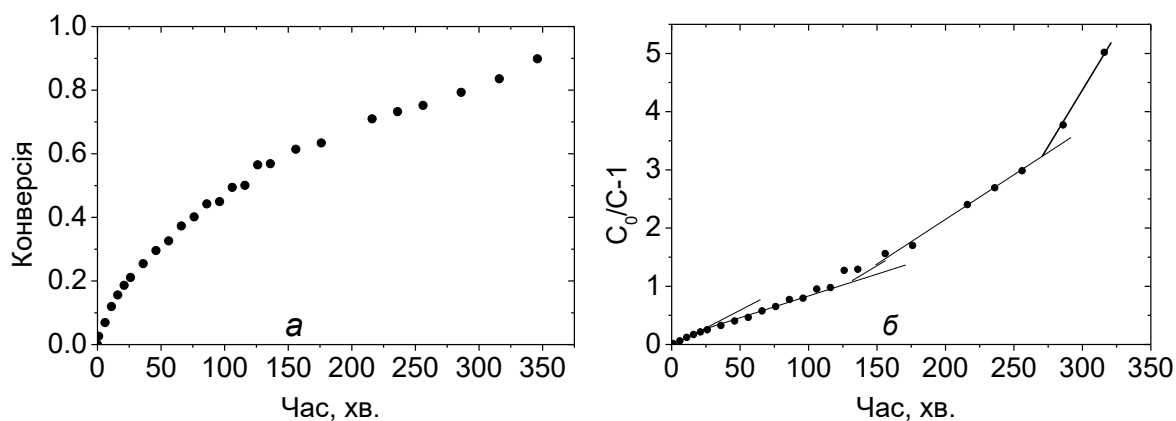


Рис. 4.18. Конверсія (а) і крива другого порядку (б) для олігоізопрену, синтезованого в розчині ізобутилового спирту. $[NCO] = 2,010$ екв $л^{-1}$

Розчинник – втор-бутиловий спирт. В олігоізопрені, отриманому в розчині втор-бутилового спирту, чітко проявляється особливість (рис. 4.19), що характерна для зразка, отриманого в ізопропанолі. В інтервалі 95-105 хв. (конверсія 0,44-0,53) спостерігається стрибок на обох кривих (конверсії і в координатах рівняння другого порядку). Після стрибка реакція прискорюється, а потім виходить на постійне зростання в широкому проміжку часу (рис. 4.19б).

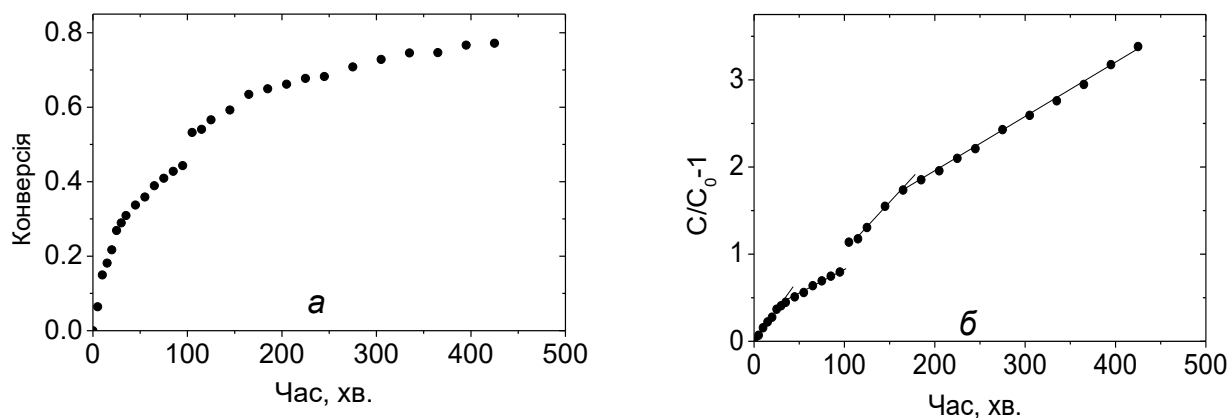


Рис. 4.19. Конверсія (а) і крива другого порядку (б) для олігоізопрену, синтезованого в розчині втор-бутилового спирту. $[NCO] = 1,899$ екв $л^{-1}$

Розчинник – трет-бутиловий спирт. В РУУ олігоізопрену, отриманого в розчині третинного бутилового спирту (рис. 4.20а, рис.4.20б), внаслідок повільного протікання реакції дослідження проведено тільки до конверсії 61%. У цьому олігомері також присутня нерегулярність в інтервалі часу 50-75 хв. конверсія 0,136-0,169) і в інтервалі 270-330 хв. ($\alpha = 0,474-0,530$)

(рис. 4.20в, рис. 4.20г), а також порушення плавності кривих в області нерегулярності.

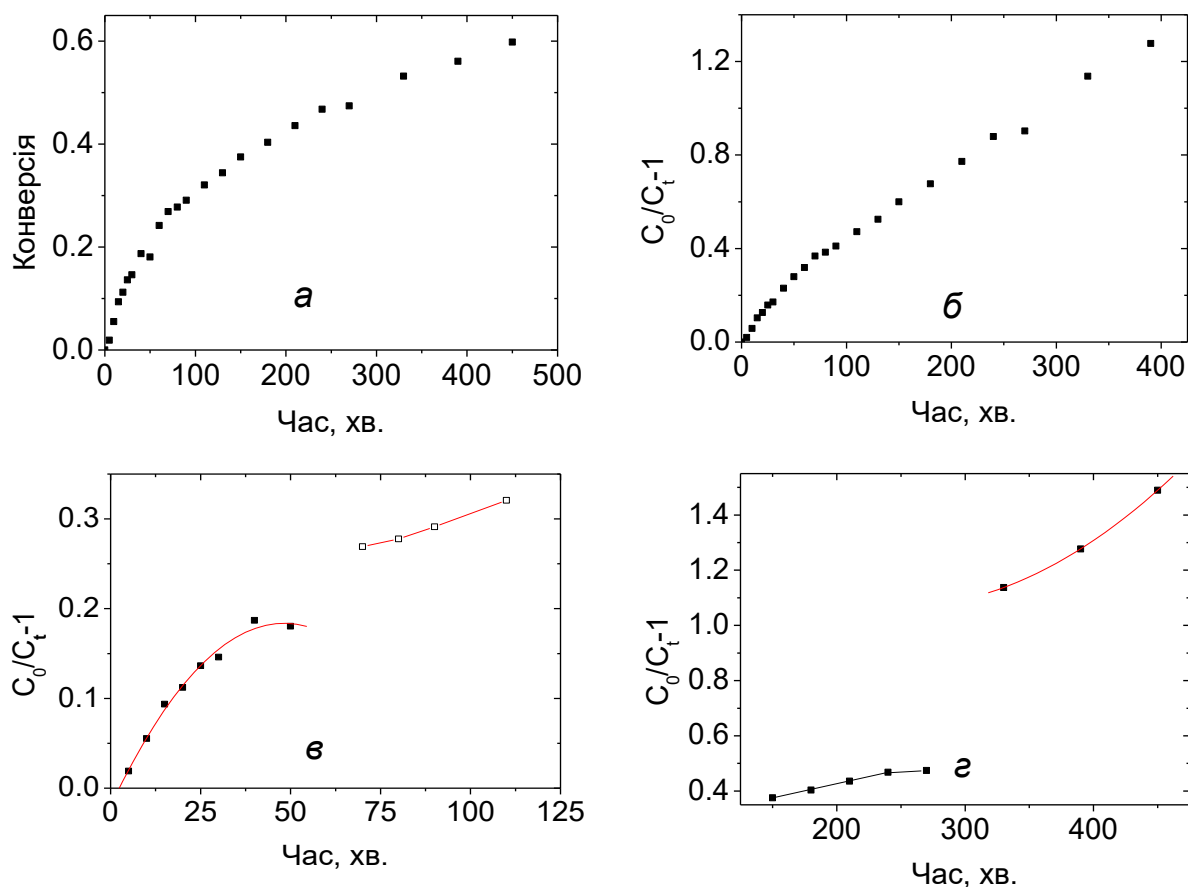


Рис. 4.20. Конверсія (а) і крива другого порядку (б) для олігоізопрену, отриманого в розчині трет-бутилового спирту. Збільшене зображення графіків в по осях координат в області розривів 50-75 хв. (в) і 270-330 хв. (г). $[OH] = 0,819 \text{ екв л}^{-1}$

РУУ з олігомером, синтезованим у розчині н-бутилового спирту, з надлишком гідроксильних груп над ізоціанатними. З метою порівняння констант швидкості з розрахунків РУУ в координатах рівняння другого порядку при еквівалентному співвідношенні функціональних груп з олігомером, отриманим у розчині н-бутилового спирту, була проведена РУУ при надлишку гідроксильних груп: $[OH]/[NCO] = 10,48$ (рис. 4.21). Результати оброблялися в координатах рівняння псевдопершого порядку по гідроксильним групам.

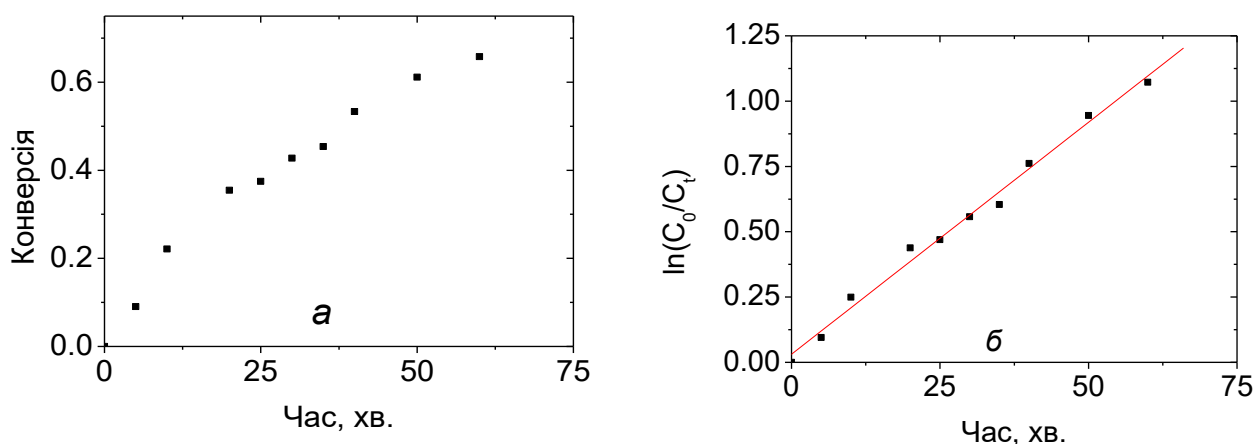


Рис. 4.21. Взаємодія гідроксильних груп олігоізопрену в РУУ з 10-кратним надлишком гідроксильних груп над ізоціанатними: а) конверсія ізоціанатних груп; б) кінетична крива в координатах рівняння псевдопершого порядку

При надлишку гідроксильних груп олігомера РУУ дуже швидко закінчується. Через це експериментальних точок недостатньо, аби чітко виявити окремі ділянки на графіку. Однак нерегулярність в інтервалі часу 20-40 хв. спостерігається досить чітко. З достатньою точністю (коефіцієнт кореляції $r = 0,995$) ці дані можна апроксимувати прямою з кутовим коефіцієнтом 0,01776, що дає величину константи швидкості псевдопершого порядку $k_1 = 2,96 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$. З урахуванням незмінної концентрації гідроксильних груп розрахунок дає величину константи швидкості другого порядку на початковій ділянці $k_2 = 1,85 \cdot 10^{-4} \text{ л моль}^{-1} \text{ с}^{-1}$.

У табл. 4.10 наведені кінетичні параметри РУУ олігомерів, отриманих у розчинах різних спиртів.

Таблиця 4.10

Кінетичні параметри РУУ: константи початкової швидкості і початкові швидкості для олігомерів, отриманих у розчинах різних спиртів

Спирт-розчинник	Початкова концентрація [ОН], 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	Час t_{90} , хв.
Метилловий	0,963	4,385	3,34	44
Етиловий	0,846	5,57	3,99	205
Пропіловий	0,836	6,40	3,785	35
Ізопропіловий	0,778	1,50	0,772	860

Продовження табл. 4.10

н-Бутиловий	1,503	3,24	5,425	136
ізо-Бутиловий	2,010	1,36	2,323	345
втор-Бутиловий	1,899	1,86	4,960	1096
трет-Бутиловий	0,894	1,39	0,896	1430
н-Бутиловий*	1,503	2,96	0,449	140
*відношення $[\text{OH}]/[\text{NCO}] = 2:1$				

Обговорення результатів реакції уретаноутворення. У результаті досліджень було встановлено, що РУУ гідроксильних груп олігодієнів з ізоціанатними групами ФЦ протікає ступінчасто. На кінетичних кривих у координатах рівняння другого порядку можна бачити декілька прямолінійних ділянок, кожна з яких включає не менше 4 експериментальних точок. Кожна пряма має високий коефіцієнт кореляції, зазвичай $r \geq 0,999$, що знімає будь-які сумніви відносно правочинності такої обробки даних. Відзначимо, що єдиною кривою в координатах рівняння другого порядку, або хоча б двома її відрізками, на всьому проміжку часу реакції не можна задовільно описати експериментальні дані. Іншою особливістю кінетичних кривих, зокрема, кривих конверсії, є області нерегулярності, які розташовані на межах прямолінійних ділянок. Це або одна точка, яка випадає з плавного ходу кривої, або досить широкі області, що включають значний інтервал ступенів перетворення мономера. Якщо на графіку присутня лише одна точка, що випадає, то її положення було надійно підтверджено паралельними дослідженнями.

Аналіз даних табл. 4.10 показує, що константи швидкості другого порядку на початкових ділянках кривих другого порядку можна умовно поділити на дві групи. В олігомерах, отриманих у первинних спиртах (метиловому, етиловому, пропіловому і н-бутиловому), константи початкової швидкості знаходяться у межах $(3,24-6,40) \cdot 10^{-4}$ л моль⁻¹ с⁻¹. В олігомерах, отриманих у вторинному ізопропіловому і в третинному трет-бутиловому спиртах, константи початкової швидкості знаходяться у межах $(1,36-1,86) \cdot 10^{-4}$ л моль⁻¹ с⁻¹, тобто у 2-3 рази нижчі. Відповідно групуються і

початкові швидкості, за винятком втор-бутилового спирту, який потрапляє до першої групи. Друга відмінність цих типів олігомерів – це час t_{90} завершення реакції на 90 %. Зазначимо, що повний час завершення реакції невизначений у зв'язку з повільною зміною концентрації в кінці реакції. Для першої групи спиртів t_{90} становить 35-205 хв., для другої 860-1430 хв., причому і втор-бутиловий спирт потрапляє до другої групи.

Встановлено, що прямолінійних ділянок на графіках рівняння другого порядку може бути декілька. Для кожної з них можна розрахувати константи швидкості реакції другого порядку та їхні початкові швидкості (табл. 4.10). Для розрахунків на початку кожної ділянки використовували концентрації реагентів, які рівні між собою, адже гідроксильні та ізоціанатні групи реагують між собою в еквівалентних кількостях. Вважали, що на кожній ділянці реакція починається спочатку, але вже при інших концентраціях вихідних груп і в присутності уретанових груп, що утворилися.

При надлишку гідроксильних груп у системі (рис. 4.21, табл. 4.10) константа швидкості виявилася незначно нижчою (приблизно на 10%), ніж у системі з еквівалентним вмістом гідроксильних та ізоціанатних груп.

Як відомо, гідроксильні групи в спиртах асоційовані по водневих зв'язках. Ступінь асоціації залежить від розчинника, концентрації спирту і температури [135]. Гідроксильні групи можуть утворювати циклічні та лінійні димери, тримери, тетрамери, «полімерні» асоціати [113].

Неполярна природа рідких олігодієнів сприяє асоціації гідроксильних груп. У неполярних розчинниках, а також в масі неполярних вуглеводневих олігомерів при досягненні певної концентрації ГОД можуть існувати асоціати (кластери) молекул. Ці кластери по своїй структурі аналогічні міцелам маслорозчинних поверхнево-активних речовин. В них, як і в міцелах, гідрофільні гідроксильні групи утворюють полярне ядро, стабілізоване зверненими назовні неполярними радикалами, тобто вуглеводневими ланцюгами [225, с. 325]. Схематична будова таких міцел зображена на рис. 4.22 [135]. Структура асоціатів в олігодієнах набагато складніша, ніж міцел,

оскільки в середньому кожна молекула олігомера містить не менше двох гідроксильних груп і для здійснення агрегації гідроксильних груп вуглеводневі ланцюги олігомерів повинні згинатися і складатися.

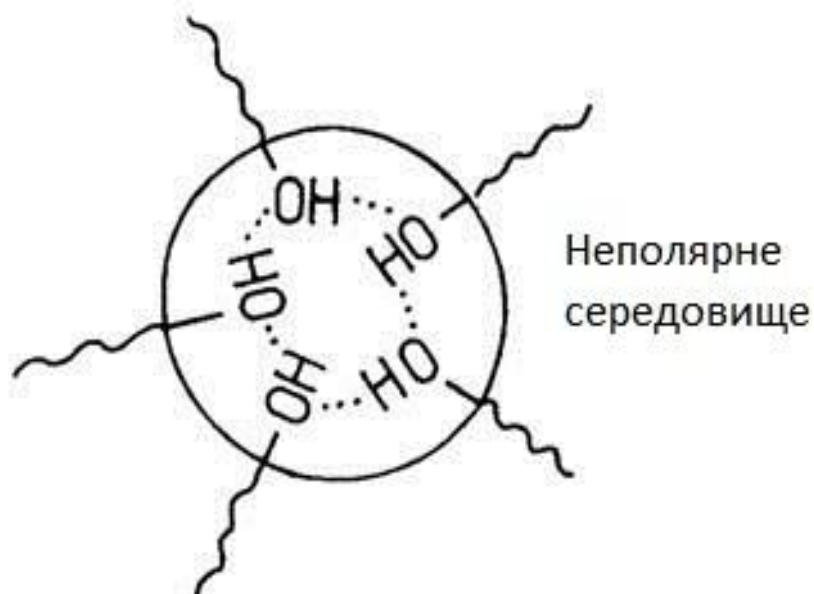


Рис. 4.22. Схема асоціації гідроксильних груп спиртів (гідроксилвмісних олігомерів) у неполярному середовищі (в масі олігодієну)

До складу асоціатів можуть входити подвійні зв'язки основного ланцюга та бокових вінільних ланок [111]. При зміні температури і концентрації гідроксильних груп асоціати змінюють свій склад. Так [112], при зменшенні концентрації гідроксильних груп (наприклад, при розведенні системи нефункціональними олігомерами) рівновага зсувається у бік підвищення ступеня асоціації.

Вплив асоціації гідроксильних груп на їхню реакційну здатність в РУУ є загальновизнаним фактом, який пояснює багато особливостей кінетики цієї реакції [134, с. 148]. Встановлено, що асоційовані гідроксильні групи реагують з ізоціанатними з більшою швидкістю. У ході реакції відбувається перерозподіл асоціатів за рахунок витрачання більш активних автоасоційованих гідроксильних груп. Автори роботи [138] розраховали, що в РУУ автоасоційована форма в ОБД у 15 разів активніша за π -зв'язану і в 150 разів активніша вільної гідроксильної групи. При низьких концентраціях

гідроксильних груп ці величини зменшуються до 10 і 100 відповідно. Наведені цифри свідчать про надзвичайно сильний вплив асоціації гідроксильних груп на їхню реакційну здатність в РУУ. Доречно зазначити, що в РУУ константа швидкості гідроксильних груп ОРД у середньому на 1-1,5 порядки вища, ніж у ППГ. Встановлено, що при порівнянних концентраціях вміст автоасоційованих груп в ОБД значно вищий, ніж у ППГ. Цей фактор, а також тип гідроксильних груп (первинні в ОБД і вторинні в ППГ) забезпечують більш високу реакційну здатність ОБД.

Тип гідроксильної групи (первинна, вторинна, третинна) і структура ланок олігомерного ланцюга, в яких вони знаходяться, природним чином впливають на будову і на реакційну здатність кластерів. З часом протікання РУУ склад асоціатів змінюється [225] як за рахунок вичерпання певних гідроксильних груп, так і за рахунок включення до складу асоціатів інших груп, наприклад, уретанових і сечовинних.

Вивченню РУУ олігодієнів присвячені роботи [141-147, 226] в основному з використанням дізоціанатів. У цих роботах виявлені злами на графіках залежностей конверсія-час в координатах рівняння другого порядку, які пояснюються вичерпанням у часі більш активних ізоціанатних груп. Однак аналіз цих робіт показав, що злами не завжди мають місце при конверсії половини ізоціанатних груп. Кути нахилу прямолінійних ділянок після зламів також змінювалися то в більший, то в менший бік.

У роботах, де вивчалася РУУ олігодієнів у масі [143, 227-230], не обговорювалося питання ступінчастого протікання цієї реакції, а тільки констатувався факт відхилення (або відсутності відхилення) від прямолінійної залежності в координатах рівняння другого порядку. З урахуванням результатів експериментів можна аналізувати отримані дані таким чином. Перш за все слід узяти до уваги, що ланки, в яких знаходяться кінцеві гідроксильні групи в олігомерах ОРД мають різну мікроструктуру: 1,4-транс, 1,4-цис, 1,2- (вінільні) та 3,4. Кінцеві гідроксильні групи в цих ланках, згідно з існуючими уявленнями, первинні, проте самі ланки відрізняються за конфігурацією.

В асоційованій формі гідроксильні групи можуть істотно впливати на структурні характеристики асоціатів.

У той же час гідроксильні групи в олігомерах ОРД відрізняються просторовим розташуванням внаслідок особливостей ініціювання і протікання реакцій передачі ланцюга. Гідроксильні групи вбудовуються в асоціати, що викликає зміну їхньої реакційної здатності.

Можна припустити, що основним фактором, який визначає реакційну здатність гідроксильних груп, є наявність різних типів таких груп, у тому числі вторинних і третинних, які вводяться в олігомер фрагментами спиртів на стадії ініціювання [216]. Нижче показана ймовірна просторова будова кінцевих гідроксилвмісних фрагментів спиртів, які можуть входити до складу олігомерів при ініціюванні полімеризації:

Метанол	Етанол	н-Пропанол	ізо-Пропанол
н-Бутанол	ізо-Бутанол	втор-Бутанол	трет-Бутанол

Враховуючі ці міркування, були розглянуті кінетичні параметри, зібрані вище в табл. 4.10. У першій групі олігомерів з більш високою константою швидкості і тому з більш швидким завершенням реакції, гідроксильні групи, що вводяться фрагментами спиртів, є первинними в нерозгалужених радикалах. Це сприяє асоціації гідроксильних груп у кластери як за близькістю реакційної здатності, так і за стеричним факторами. Константи швидкості другого порядку і швидкості реакцій гідроксильних груп в асоціатах вищі, ніж в асоціатах гідроксильних груп з подвійним зв'язком у ланцюзі [111, 112]. Після активної стадії реакція в асоціатах уповільнюється, що відбивається на графіках

конверсії і в координатах рівняння другого порядку. Виникає нерегулярність внаслідок перебудови асоціатів. Потім конверсія стрибком зростає, і реакція протікає вже в асоціатах іншого типу. Зазвичай константа швидкості при цьому зростає, але іноді має місце протилежне явище – швидкість зменшується. Однак в кінці реакції константа швидкості знову різко зростає. Можливо, вільні гідроксильні групи в цьому випадку, яких залишається мало, реагують швидше за асоційовані. Інша можлива причина – каталіз уретановими або алофанатними групами, що утворилися. Єдиної думки з цього питання досі немає [148-150, 231, 232].

У другій групі олігомерів (табл. 4.10) константи швидкості і початкові швидкості РУУ істотно нижчі. Можливо це викликано слабшими донорно-акцепторними властивостями вторинної та третинної гідроксильних груп, що знижує активність гідроксильних груп в асоціатах. Олігомер, синтезований у втор-бутанолі, випадає із цієї групи.

Наявність декількох прямолінійних ділянок на графіку залежності РУУ в координатах рівняння другого порядку пояснюється, найвірогідніше, утворенням різних типів асоціатів: спочатку тільки між гідроксильними групами, а потім вже за участю продуктів реакції. Літературні дані про реакції гідроксильних груп з ізоціанатами в присутності уретанових і сечовинних груп обмежені і суперечливі [134, 226].

Області нерегулярності на межах прямолінійних ділянок графіків (табл. 4.10) пояснюються, скоріше, вичерпанням гідроксильних груп в асоціатах певного типу і перебігом реакції в асоціатах іншого типу. На рис. 4.17 і 4.20 зміна характеру реакції в часі проявляється дуже чітко, перш за все в уповільненні реакції, тобто вичерпання гідроксильних груп в асоціатах.

Наведені в табл. 4.10 величини констант початкової швидкості РУУ розраховані за рівнянням другого порядку з початкових прямолінійних ділянок кінетичних кривих. На початковому етапі реагують, в першу чергу, найактивніші гідроксильні групи, проте при цьому частково реагують і менш активні групи всіх наявних типів. Оскільки вміст гідроксильних груп кожного

типу в асоціатах невідомий, величини констант швидкості є ефективними, а не істинними. Їх можна порівнювати тільки при однаковому вмісті реагуючих груп. Однак вихідні концентрації гідроксильних груп у різних олігомерах не однакові, а їхня концентрація визначає швидкість РУУ через зміну рівня асоціації. Тому в кожному випадку необхідно екстраполювати знайдені константи швидкості до нульової концентрації гідроксильних груп.

Олігомер, отриманий у н-бутанолі, ймовірно, має вторинну кінцеву гідроксильну групу внаслідок переважного відриву α -атома гідрогену. Але, як відомо з [223], в алканах з подовженням ланцюга можливий відрив атомів гідрогену і від інших атомів карбону. Це, вочевидь, справедливо і для спиртів: відрив атома гідрогену здійснюється не тільки від α -атомів карбону, а й від більш віддалених від гідроксильної групи атомів карбону зі збереженням первинних гідроксильних груп. У загальному випадку відносна активність гідроксильного радикала в реакціях відриву атома гідрогену зростає із збільшенням довжини ланцюжка спирту. Так, в н-бутанолі константа швидкості цієї реакції вища, ніж в етанолі в 2,5 рази: $4,1 \cdot 10^9$ проти $1,6 \cdot 10^9$ л моль⁻¹ с⁻¹ [229]. У втор-бутанолі вона дорівнює вже $2,7 \cdot 10^9$ л моль⁻¹ с⁻¹, тому що ланцюги спиртових радикалів у них розгалужені. У трет-бутиловому спирті атом гідрогену відривається від метильної групи, і відповідна константа дорівнює лише $0,53 \cdot 10^9$ л моль⁻¹ с⁻¹.

Експериментальних і літературних даних щодо будови кластерів полярних груп в олігодієнах на сьогодні недостатньо, аби пояснити всі відмінності в реакційній здатності гідроксильних груп в олігомерах, синтезованих у різних спиртах. Деяку інформацію можна отримати з величини t_{90} , яка вказує на час перетворення 90% гідроксильних груп в РУУ (табл. 4.10). Видно, що гідроксильні групи в олігомерах, синтезованих у розчинах ізомерних бутилових спиртів, реагують повільніше, ніж в олігомерах, синтезованих в розчинах спиртів C₁-C₃. Особливо повільно реакція протікає у зразках олігоізопрену, отриманих у розчинах втор-бутилового і трет-бутилового

спиртів: конверсія 90% гідроксильних груп настає лише через 18 і 24 год. відповідно.

4.4. Фізико-хімічні властивості рідких олігоізопренів

Олігодієни, синтезовані в різних розчинниках, відрізняються по кінетиці взаємодії з фенілізоціанатом. Уретанові еластомери на їхній основі мають різні фізико-механічні властивості. Це особливо помітно при використанні ізомерних спиртів (пропілові, бутилові). Олігомери, отримані в первинних нерозгалужених спиртах, мають більш високі показники міцності і деформації. По суті, олігомери, отримані в різних спиртах, є продуктами з різними властивостями. Корисно визначити фізичні властивості цих вихідних олігомерів для з'ясування їхнього впливу на характеристики отверджених матеріалів.

Динамічна в'язкість. Для досліджень в'язкості були взяті три зразки олігоізопрену, отримані в н-бутиловому спирті (двох молекулярних мас) і в ізобутиловому спирті (табл. 1).

Таблиця 4.11

Характеристика досліджених олігоізопренів

Зразок	Спирт-розчинник	Молекуляр на маса $\bar{M}_n$	Вміст ОН-груп, %	Функціональність $\bar{f}_n$
1	н-бутанол	2037	2,85	3,41
2	н-бутанол	2212	2,47	3,21
3	ізобутанол	1731	2,87	2,92

Зразок 2 отримано з меншою кількістю ініціатора. Молекулярна маса його приблизно на 10% нижча, ніж у зразку 1. Зразок 3 отримано в розчині ізобутанолу. З табл. 4.11 видно, що заміна розчинника помітно впливає на молекулярну масу олігомера. Функціональність олігомера, отриманого в ізобутанолі, виявилася нижчою.

Вимірювання в'язкості ОРД (рис. 4.23) проводили на реометрі ПІРСП-03 в діапазоні швидкостей зсуву $\dot{\gamma}$ від 0,3 до 350 с^{-1} при температурах 15, 40, 60 і 80 °С. Було встановлено, що ОРД є ньютонівськими рідинами в широкому діапазоні швидкості зсуву. Це узгоджується з літературними даними для інших реакційноздатних олігомерів. Подання залежності напруги зсуву τ і в'язкості η в узагальнених координатах $\tau - (\dot{\gamma} \eta_0)$ і $\eta/\eta_0 - \dot{\gamma} \eta_0$ показало (рис. 4.23), що в межах похибки всі експериментально виміряні значення в'язкості описуються однаковими узагальненими кривими. Можливо це пояснюється тим, що досліджені ОРД мають близькі молекулярні маси, оскільки при низьких значеннях молекулярних мас реакційноздатних олігомерів має місце сильний вплив кінцевих функціональних груп на їхню реологічну поведінку.

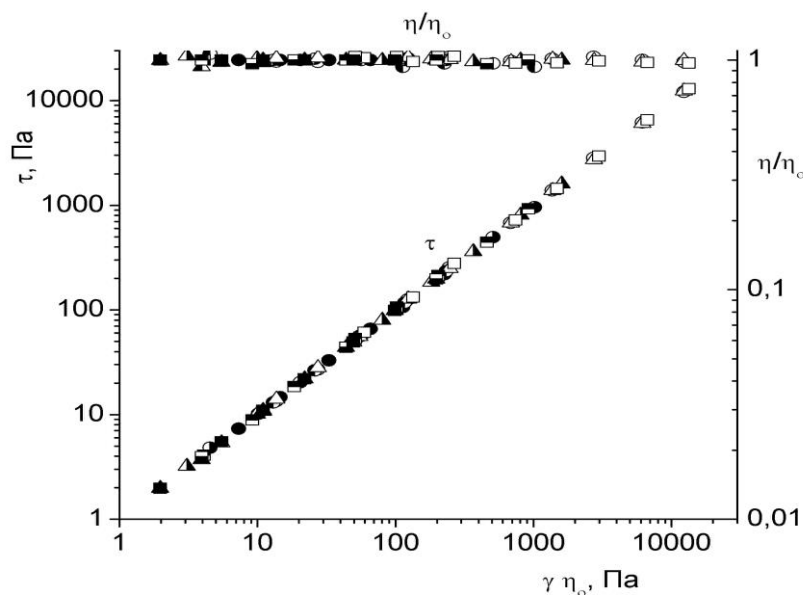


Рис. 4.23. Інваріантні залежності напруги зсуву та в'язкості олігоізопренів

Температурні залежності в'язкості олігоізопренів ОРД показали, що в дослідженому діапазоні температур усі олігомери мають приблизно однакові енергії активації, що дорівнюють 65 ± 1 кДж/моль. Однак, якщо розглядати діапазони температур від 40 до 80 °С і від 15 до 40 °С, можна помітити істотне збільшення енергії активації в'язкої течії при зниженні температури. Це, мабуть, пов'язано з різним механізмом течії рідини при високих і низьких температурах, так що арреніусовська залежність спостерігається лише при

високих температурах. При високих температурах в'язкість визначається активаційним механізмом течії, а при низьких температурах вона сильно залежить від вільного об'єму рідини. Тільки в цьому аспекті можна говорити про характеристики досліджених олігомерів та про їхні структурні особливості. Наведені результати вказують на те, що в'язкість в олігомерах ОРД визначається вуглеводневою частиною молекул, а гідроксильні групи помітного впливу не впливають на реологічні властивості.

Показник заломлення визначали на рефрактометрі ИРФ-454 Б2М? зразки термостатували при 20 °С. Результати наведені в табл. 4.12.

Густина визначали за площею плями, сформованої олігомером масою 1 г між двома стеклами з фіксованою товщиною 1 мм. Площу плями знаходили фотографуванням з подальшим вимірюванням за допомогою програми ImageJ.

Таблиця 4.12

Густина і показник заломлення олігоізопренів

Спирт-розчинник	Густина d , кг/м ³	Показник заломлення n_{20}^D
Метанол	0,892	1,5118
Етанол	0,908	1,5175
Ізопропанол	0,911	1,5189
н-Бутанол	0,882	1,5162; 1,5156; 1,5154
ізо-Бутанол	0,890	1,5130
2-Бутанол	0,911	1,5160
трет-Бутанол	0,888	1,5184
Аліловий	0,902	1,5178
Бензиловий	0,899	1,5233
Ацетон	0,905	1,5179

4.5. Мас-спектрометрія олігодієнів. З огляду на високу хімічну активність ПВ, перш за все в реакціях окиснення [13], можливе утворення слабких зв'язків в молекулах олігодієнів, синтезованих з цим ініціатором. Тому була поставлена задача визначення термостабільності цих олігомерів і порівняння її з термостабільністю олігодієнів радикальної полімеризації, синтезованих з іншими ініціаторами. Для порівняння використано олігоізопрен, синтезований з ініціатором азо-біс-ізобутіронітрілом (АІБН, або порофор), і

олігобутадієн, синтезований з азо-біс-ізоціанпентанолом (АЦП).
Характеристики використаних олігодієнів розміщені в табл. 4.13.

Таблиця 4.13

Олігодієни радикальної полімеризації, синтезовані з різними ініціаторами

Номер зразка	Марка	Мономер	Ініціатор	Кінцевий фрагмент	Вміст функц. груп, мас. %
1	ГОД-П	Ізопрен	Азо-біс-ізобутиронітрил (АІБН, порофор)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}-\text{CN} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	—
2	ОРД-ПІС	Ізопрен	ПВ (в ізопропанолі)	$\begin{array}{c} -\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	1,81
3	ОРД-н-БС	Ізопрен	ПВ (в н-бутанолі)	$\begin{array}{c} -\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OH} \\ \end{array}$	2,45
4	СКД-ГТР	Бутадієн	Азо-біс-ізоціанпентанол (АЦП)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}- (\text{CH}_2)_3 \text{OH} \\ \\ \text{CN} \end{array}$	1,10

Зразок 1 з ініціатором АІБН отримано в розчині ацетону при 70 °С, зразок 4 у тих же умовах – з ініціатором АЦП, що містить первинні гідроксильні групи. Каучуки, синтезовані з азодинітрильними ініціаторами, практично біфункціональні, тобто мають дві кінцеві групи, які відповідають залишкам ініціаторів. Зразки 2 і 3 з ПВ як ініціатором отримані при 90 °С в розчині ПІС або н-бутилового спирту (н-БС) [53]. Ці зразки містять кінцеві гідроксильні групи, з них майже 75% первинних, джерелом яких є гідроксильні радикали, що ініціюють полімеризацію. Вони приєднуються безпосередньо до ланок дієну з утворенням різної мікроструктури. Решта гідроксильних груп в зразку 2, отриманому в ПІС, можуть бути третинними внаслідок участі спирту в ініціюванні полімеризації [216]. При використанні н-БС його фрагменти можуть вводити як первинні, так і вторинні гідроксильні групи в залежності від місця відриву атома гідрогену. Зважаючи на велику кількість атомів гідрогену в

н-БС, відрив їх протікає інтенсивніше, ніж в ІПС [223], що може призводити до більшої розгалуженості олігомерного ланцюга і появи більшої кількості слабких зв'язків. Основний ланцюг має мікроструктуру практично однакову для всіх радикальних продуктів [27], а саме 15-25% 1,4-цис-ланок, 40-60% 1,4-транс-ланок і 20-25% вінільних ланок. Отже відмінності в термостабільності досліджених олігодієнів можуть визначатися видом мономера (бутадієн, ізопрен) і кінцевими фрагментами олігомерів.

Температурна залежність загального іонного струму при термолізі зразків 1-4 (табл. 4.13) представлені на рис. 4.24, а показники термодеструкції при піролізі рідких каучуків – у табл. 4.14.

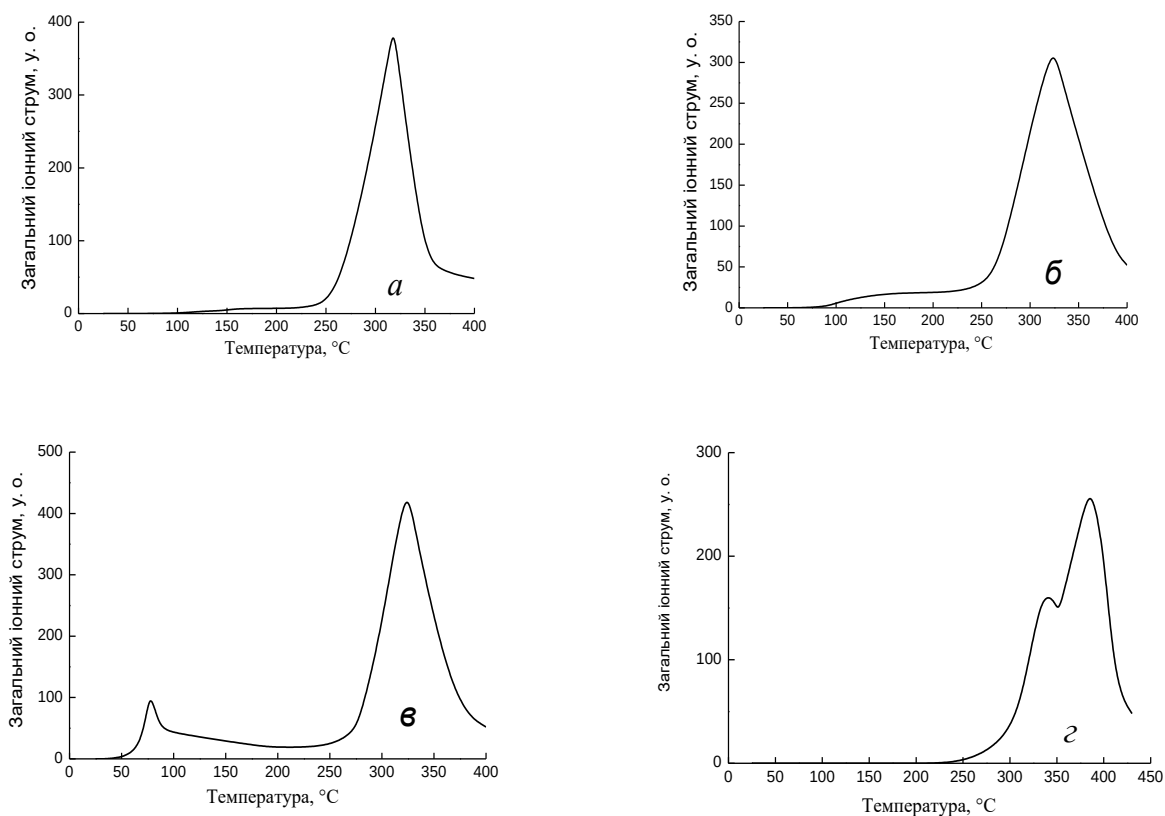


Рис. 4.24. Температурна залежність загального іонного струму і виділення летких продуктів термодеструкції рідких каучуків, синтезованих з ініціаторами різної будови: а) АІБН; б) ПВ в ізопропанолі; в) ПВ в н-бутанолі; г) АЦП

Термодеструкція зразка 1 (рис. 4.24а) починається приблизно при 100 °С і повільно зростає до 250 °С, потім настає підйом загального іонного струму і з максимумом при 321 °С й інтенсивністю $J = 388$ у. о. Кількість іонних фрагментів К, що утворюються на цій стадії, становить 77 од.

Таблиця 4.14

Показники термодеструкції при піролізі рідких каучуків

Номер зразка	Мономер	T, °C	J, у. о.	K, од.	Макс. m/z
1	Ізопрен	321	388	77	205
2	Ізопрен	321	324	85	204
3	Ізопрен	78, 322	124, 460	35, 88	214, 204
4	Бутадієн	342, 387	172, 262	58, 93	147, 175

Термодеструкція зразка 2 (рис. 4.24б) відбувається аналогічно зразку 1 з максимумом при температурі 321 °C й інтенсивністю $J = 324$ у. о. Кількість іонних фрагментів становить 85 од. з максимальним $m/z = 204$.

Термодеструкція зразка 3 (рис. 4.24в) проходить у дві стадії з максимумами при 78 °C і 322 °C й інтенсивностями $J = 124$ і 460 у. о. відповідно. При цьому температура максимуму другого піку і максимальне $m/z = 204$ відповідають цій величині в зразках 1 і 2.

Термодеструкція зразка 4 проходить у дві стадії (рис. 4.24г) з максимумами при 342 °C і 387 °C й інтенсивностями $J = 172$ і 262 у. о. відповідно. Кількість іонних фрагментів становить 58 од. на першій стадії і 93 од. на другій стадії.

Мас-спектри летючих продуктів зразків 1-4 представлені на рис. 4.25.

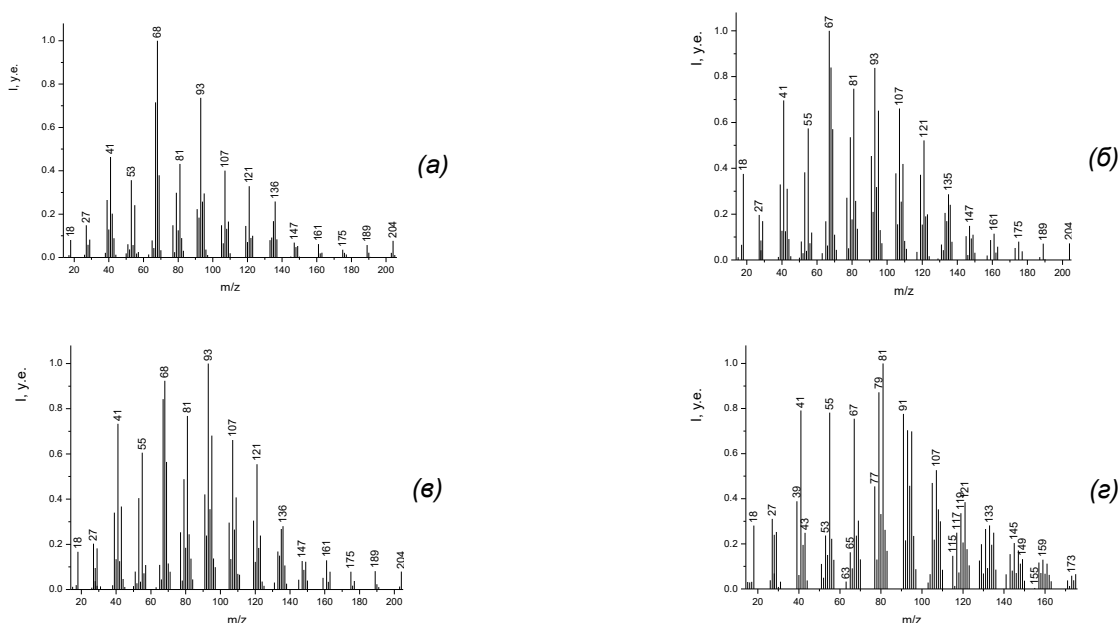


Рис. 4.25. Мас-спектри летючих продуктів термодеструкції рідких каучуків, отриманих радикальною полімеризацією з різними ініціаторами: а – АІБН; б – ПВ в ізопропанолі; в – ПВ в н-бутанолі; г – АЦП

З результатів, представлених на рис. 4.25 і в табл. 4.14, видно, що температура, яка відповідає максимальному виділенню летючих продуктів, однакова для ізопренових олігомерів (зразки 1-3) і становить 321-322 °С незалежно від кінцевої групи (гідроксильна, нітрильна). Для бутадієнового олігомера (зразок 4) вона вища і має два піки різної інтенсивності 342 і 387 °С. Отже бутадієновий каучук на 20-65 °С стабільніший за ізопренові олігомери. Найімовірніше це спричинено наявністю в ланках ізопренових олігомерів метильної групи, електронодонорні властивості якої стабілізують вільні радикали, що утворюються при термолізі [233].

Порівняння з рідкими каучуками, дослідженими в роботі [234], свідчить, що температури максимумів розкладу олігомерів залежать як від мономерного складу, так і від виду функціональної групи. Так, ізопреновий олігомер з кінцевими гідразидними групами має температуру максимуму 281 °С, з гідразонними групами 284 °С, а кополімер бутадієну з акрилонітрилом з кінцевими гідроксильними групами 356 °С. Ці дані також підтверджують, що олігомери і коолігомери бутадієну є термостабільнішими (342-387 і 356 °С) за олігомери ізопрену (321 °С). Однак олігоізопрени з нітрильною і гідроксильною групами не відрізняються за термостабільністю.

У зразках олігоізопрену 1, 2 і 3 (табл. 4.14) найчастіше реєструють частинки з $m/z = 67, 68$ і 93 . Їм відповідають іони $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)\text{CN}$, C_5H_8 і C_5H_7 . Перша частинка є уламком кінцевого фрагмента азоініціатора АІБН. Його утворення, мабуть, визначається стабілізацією радикала завдяки наявності сильно електроноакцепторної нітрильної групи. Іонні фрагменти C_5H_8 і C_5H_7 є або самою молекулою ізопрену, який утворюється при термодеструкції ізопренових каучуків, або молекулою, від якої відірвано атом гідрогену. Найімовірніше, гідроген відривається від метиленової групи молекули ізопрену, оскільки при цьому утворюється радикал алільного типу. Далі йде молекулярний іон з $m/z = 93$ (C_7H_9). Він відповідає молекулі толуолу, механізм утворення якої наведено в [233]. Інші частинки є похідними ізопрену з різним ступенем ненасиченості й відриву або приєднання метиленових груп і атомів гідрогену.

Ймовірний склад основних іонних фрагментів наведено в табл. 4.15.

Таблиця 4.15

**Продукти піролізу олігодієнів. Ймовірний склад основних іонних
фрагментів піролізу рідких каучуків**

Пік m/z	Зразок 1	Зразок 2	Зразок 3		Зразок 4		Віднесення
	I·10 ⁴ , у. о.	I·10 ⁴ , у. о.	I·10 ⁴ , у.о.		I·10 ⁴ , у.о.		
	321 °C	330 °C	77 °C	330 °C	342 °C	387 °C	
Вуглеводневі фрагменти							
15		0.02		0.03	0.017	1.16	
17*		0.11		0.03	0.04	0.30	
18*	0.3	0.63	0.14	0.33	0.34	0.19	H ₂ O
27	0.56					0.90	
28*	0.22	0.14	0.04	0.19	0.27	0.82	
29*	0.31	0.28	0.06	0.03	0.21	0.53	CHO
31*			0.18				CH ₂ OH
39					0.35	0.81	
41	1,77	1,17	0.70	1.50	0.89	0.92	C ₃ H ₅
43*	0.34	0.52	1.14	0.75	0.15	0.03	CH ₂ CHO
44*	0.05	0.15	0.03	0.09			
45*				*			C ₂ H ₄ OH
53	1,36						C ₄ H ₅
54					0.30		
55*	0.91	0,96	0.38	1.24	1.16	0.17	C ₃ H ₃ O, C ₄ H ₇
57			0.73				C ₃ H ₅ O
67	2,73	1,68		1.72	0.63	0.88	CH ₃ C(CH ₂)CN, C ₅ H ₇
68	3,81	1,41		1.89		0.27	CH ₃ C(CH ₃)CN, C ₅ H ₈
69	1,44	0,95		1.15		0.35	C ₅ H ₉
71*		0.07	2.88	0.16			HOCCNCHO
79*	1,14	0,89		1.00	0.66	1.02	C ₆ H ₇ , C ₅ H ₃ O
80					0.30		
81	1,64	1,25		1.57	0.65	1.16	C ₆ H ₉
91					0.47	0.90	C ₇ H ₇
93	2,80	1,40		2.05	0.44	0.82	C ₇ H ₉
94					0.35	0.53	
95	1.13	0,96		1.39	0.36	0.81	C ₇ H ₁₁
97*	0.04	0.12		0.20		0.10	C ₆ H ₉ O
105					-	0.54	
107	1,53			1.35	-	0.61	C ₈ H ₁₁
109					0.12	0.35	
121	1,25			1.13	0.21	0.45	C ₉ H ₁₃
127			0.41				
204			0.40				
205 max	0,04						C ₁₆ H ₁₃
*окисигенвмісні групи							

При піролізі зразків полібутадієну з різною мікроструктурою [235] встановлено, що основними фрагментами ланцюга є молекулярні іони на основі C₅ - C₅H₇; C₆ - C₆H₅, C₆H₉, C₆H₁₀; C₇ - C₇H₇, C₇H₁₁, C₇H₁₂. Ідентифіковано такі молекули: циклогептен, циклогексен, 4-вінілциклопентен і 1,4-циклогептадієн, толуол. При деструкції полібутадієну активно відбувається

циклізація уламків макромолекул. З оксигенвмісних фрагментів знайдені молекулярні іони з $m/z = 18, 28, 29, 31, 43, 44, 55, 71$. Перша частинка – це вода, друга – фрагмент HCO . Мабуть вони утворюються в результаті багатостадійних процесів і відповідають найбільш стабільним фрагментам при зазначених в табл. 4.15 температурах [236]. Відзначимо, що в зразку 2 не виявлений летючий продукт $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}$ ($m/z = 59$ або близький до нього), який відповідає кінцевому фрагменту ізопропілового спирту. Найімовірніше цей фрагмент розпадається з утворенням молекулярного іона CH_3CHOH з $m/z = 45$. У зразку 3 присутні фрагменти $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}$ ($m/z = 57$) і HOCCCH_2O ($m/z = 59$). Мабуть ці іонні фрагменти утворюються в процесі піролізу нестабільних кінцевих груп *n*-бутилового спирту. Очевидно в деякій частині зразків 3 і 4 присутні слабкі зв'язки, які спричиняють розрив ланцюга при порівняно низьких температурах [13]. Часто ці зв'язки не вдається ідентифікувати хімічним шляхом, а їхній вплив виявляється тільки при дослідженні термічними методами. Наявність в олігомерах подвійних зв'язків і розгалуженості сприяє зменшенню термостабільності [237].

Отже на підставі результатів піролітичної мас-спектрометрії встановлено, що термостабільність олігодієнів, отриманих з ПВ (зразки 2 і 3), відповідно до температур початку газовиділення і максимуму на графіках, а також за складом іонізованих частинок відповідає показникам олігомера, отриманого з ініціатором АІБН (зразок 1). Незважаючи на високу окислювальну здатність ПВ і наявність оксигенвмісних груп в самих олігомерах ОРД їхня термічна стабільність не знижується. У зразку, отриманому в *n*-бутиловому спирті, з'являється низькотемпературний максимум, обумовлений появою в олігомері деякої кількості слабких зв'язків швидше всього за рахунок кінцевого радикала бутилового спирту.

4.6. Обговорення результатів розділу 4. З вищенаведених експериментальних даних можна зробити висновки відносно природи гідроксильних груп і способу входження їх до складу олігомерів. Метод

ІЧ-спектроскопії показав нерівноцінність гідроксильних груп олігодієнів, синтезованих у розчинах різних спиртів, що проявилось у формі смуги поглинання в області 3200-3550 cm^{-1} . Оскільки мікроструктура всіх олігодієнів однакова, цей факт можна пояснити різною будовою кінцевих ланок з гідроксильними групами, які вводяться спиртами до складу олігомерів.

Припущення про включення фрагментів спиртів до складу олігодієнів підтверджується даними ЯМР-спектроскопії. Встановлено, що майже 25 % усіх гідроксильних груп знаходяться в кінцевих ланках, які є фрагментами спиртів-розчинників. При цьому метиловий спирт вводить фрагменти з первинними гідроксильними групами, етиловий і пропіловий спирти – з вторинними, ізопропіловий – з третинними.

Кінетика ацетилювання підтвердила нерівноцінність гідроксильних груп в олігодієнах ОРД. Однак кількісні співвідношення гідроксильних груп з різною реакційною здатністю встановити з достатньою точністю для всіх олігомерів не вдалося. Вочевидь, це викликано наявністю в окремих олігомерах більш ніж двох типів гідроксильних груп, внаслідок чого виникають труднощі інтерпретації даних. Зважаючи на те, що ацетилювання гідроксильних груп в олігодієнах проведено нами вперше, вважаємо, що отримані результати мають практичний інтерес для визначення природи гідроксильних груп у зазначених олігомерах.

Експериментально встановлено, що кінетичні криві РУУ в масі між олігодієнами і фенілізоціанатом, оброблені в координатах рівняння другого порядку, предстають у вигляді низки прямолінійних ділянок з різними кутами нахилу, тобто мають різні константи швидкості. Величини констант початкової швидкості, визначені з першої ділянки, умовно можна розділити на дві групи: для олігомерів, отриманих у розчинах первинних спиртів, і для олігомерів, отриманих у розчинах вторинних і третинних спиртів. З аналізу літературних і отриманих нами експериментальних даних можна припустити, що такі особливості кінетики згаданих реакцій пояснюються асоціацією гідроксильних груп у неполярній матриці олігомерів. Важливий вплив на асоціацію цих груп

має природа кінцевих фрагментів спиртів, які входять до складу олігомерів, а також уретанових груп, які утворюються в процесі реакції. У неполярній масі олігомера ці ланки входять до складу кластерів полярних груп, впливаючи на структуру кластерів і реакційну здатність гідроксильних груп у них. Можливо, що наступні ділянки утворюються за рахунок стрибкоподібної перебудови кластерів при вичерпанні певного виду функціональних груп в ході РУУ. На кінетичних кривих у деяких олігомерів виявлені ділянки уповільнення реакції, після яких спостерігалися стрибки конверсії. Брутто-швидкість перетворення гідроксильних груп не залежить від константи початкової швидкості РУУ і особливо низька в олігомерах, синтезованих у розчинах розгалужених спиртів.

РОЗДІЛ 5

МЕХАНІЗМИ ЕЛЕМЕНТАРНИХ СТАДІЙ РЕАКЦІЇ ПОЛІМЕРИЗАЦІЇ ДІЄНІВ У РОЗЧИНАХ ПІД ДІЄЮ ПЕРОКСИДУ ВОДНЮ. НОВА СХЕМА ПОЛІМЕРИЗАЦІЇ

5.1. Термохімічне дослідження елементарних стадій полімеризації.

Вільні радикали в радикальній полімеризації виконують різні функції і є не тільки ініціаторами, а й передавачами ланцюга, агентами обриву ланцюга тощо [238]. Вони реагують не лише з мономерами, а й з усіма компонентами полімеризаційної системи. Вільні радикали – дуже активні частинки, які приводить до великої різноманітності реакцій. Зокрема, гідроксильний радикал є одним з найсильніших окислювачів [239]. Він особливо активний у реакціях відриву гідрогену з утворенням молекули води і в реакціях електрофільного приєднання. Для з'ясування маршрутів реакцій у системі, що досліджувалася, були виконані термохімічні розрахунки ентальпій реакцій за участю радикалів. Сьогодні накопичений великий експериментальний матеріал стосовно термохімії молекул і радикалів [240], що дозволяє проводити термохімічні розрахунки хімічних реакцій. Розрахунок ентальпій реакцій широко використовується в полімерній хімії для оцінки можливих перетворень і визначення продуктів реакцій [241]. Використання таких даних для термохімічного вивчення реакцій у радикальній полімеризації дієнів є зручним та інформативним підходом, враховуючи експериментальні труднощі при дослідженні.

5.1.1. Методологія термохімічних розрахунків. При термохімічних розрахунках виходили з уявлення, що кінцевий фрагмент полімерної молекули, який несе радикальний центр, можна моделювати молекулою низькомолекулярної речовини або радикала такої ж будови [61]. При цьому враховували, що вплив сусідніх з радикальним центром груп практично не поширюється далі трьох-чотирьох груп [242]. Доречно зазначити, що суміжна з

ненасиченим атомом карбону метильна група $\text{CH}_3\text{--CH=}$ має такий самий груповий інкремент [243], що використовується при розрахунку стандартних ентальпій, як і в насиченому вуглеводневому ланцюгу ($-41,8$ кДж/моль). Суміжна з подвійним зв'язком метиленова група $\text{--CH}_2\text{--CH=}$ має груповий інкремент $-20,1$ кДж/моль проти $-20,92$ кДж/моль у насиченому ланцюзі. Це вказує на слабкий вплив подвійного зв'язку на сусідні групи уздовж ланцюга [243, табл. 1 і 2 групових вкладів у стандартні ентальпії утворення $\Delta_f H^0$ в алканах і алкенах]. Стандартні ентальпії модельних молекул (табл. 5.1) знаходили з довідника [239], а невідомі величини розраховували за адитивно-груповим методом Бенсона [243]. Цей метод використовує надійні і постійно оновлювані інкременти ентальпій атомів і атомних груп, за якими можна розрахувати стандартну ентальпію утворення будь-якої молекули $\Delta_f H^0$.

Розрахунки проводили за відомими або розрахованими значеннями стандартних ентальпій утворення молекул або фрагментів макромолекул, керуючись підходами, викладеними у роботі [61]. Стандартні ентальпії реакцій ΔH^0 розраховували за рівнянням:

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

де $\Sigma(\Delta_f H^0)_{\text{кінц}}$ і $\Sigma(\Delta_f H^0)_{\text{вих}}$ – сума стандартних ентальпій утворення продуктів реакції та вихідних речовин. При розрахунках $\Delta_f H^0$ вуглеводневих радикалів використовували рівняння:

$$\Delta_f H^0(\text{R}\bullet) = \Delta_f H^0(\text{RH}) + D(\text{R-H}) - \Delta_f H^0(\text{H}\bullet),$$

а для алкоксильних радикалів – рівняння:

$$\Delta_f H^0(\text{RO}\bullet) = \Delta_f H^0(\text{ROH}) + D(\text{RO-H}) - \Delta_f H^0(\text{H}\bullet),$$

де: $\Delta_f H^0(\text{RH})$ і $\Delta_f H^0(\text{ROH})$ – стандартні ентальпії утворення вуглеводню RH або спирту ROH , які включають радикал $\text{R}\bullet$ або $\text{RO}\bullet$; $D(\text{R-H})$ і $D(\text{RO-H})$ – енергії дисоціації зв'язку R-H або RO-H ; $\Delta_f H^0(\text{H}\bullet)$ – стандартна ентальпія утворення атома гідрогену, яка дорівнює $218,0$ кДж/моль [244]. У табл. 5.1 наведені стандартні ентальпії утворення молекул і радикалів. Там же наведені енергії дисоціації зв'язків, необхідні для розрахунків ентальпій речовин, для яких довідкові дані відсутні.

Таблиця 5.1

Стандартні ентальпії утворення та енергії дисоціації зв'язків деяких молекул і радикалів

Сполука ч.ч.	Молекула (радикал)	Стандартна ентальпія утворення $\Delta_f H^0$, кДж/моль	Енергія дисоціації зв'язку D, кДж/моль
1	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-H}$	-103,8 [240]	$410,0 \pm 4,2$ [245]
2	$\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\text{-H}$	20,4 [240]	$361,1 \pm 6,3$ [245]
3	$\text{CH}_3\text{-CH=CH-CH}_2\text{-H}$ (цис-) $\text{CH}_3\text{-CH=CH-CH}_2\text{-H}$ (транс-)	-5,7 [240] -10,1 [240]	$358,2 \pm 6,3$ [245]
4	$\text{CH}_2=\text{CH-(CH-H)-CH}_3$	1,2 [240]	$345,2 \pm 5,4$ [245]
5	$\text{CH}_2=\text{CH-(C-H)(CH}_3)_2$	-29,0 [240]	$323,0 \pm 6,3$ [245]
6	$(\text{CH}_3)_2\text{(C-H)OH}$	-272,8 [246]	383,7 [246]
7	$(\text{CH}_3)_2\text{C}\bullet\text{(OH)}$	-107,1 [246]	-
8	$\text{CH}_3\text{-CH=CH-CH}_2\bullet$	125,5 [240]	-
9	HO-OH HOO-H	-136,4 [247]	214,2 [244] 369,0 [244]
10	$\text{HO}_2\bullet$	14,6 [247]	-
11	$\text{HO}\bullet$	38,9 [247]	-
12	$\text{CH}_3\text{-CH=CH-CH}_2\text{OH}$	-157,5* (розрахунок*[243])	-
13	$\text{CH}_2=\text{CH-(CH-H)OH}$	-123,4 [240]	$341,4 \pm 7,5$ [240]
14	HO-H	-241,8 [240]	$499,2 \pm 0,2$ [240]
15	$\text{CH}_3\text{CH}\bullet\text{CH=CH}_2$	$127,2 \pm 5,4$ [240]	
16	$\text{CH}_3\text{CH(OH)CH}\bullet\text{CH}_3$	-107,3 (розрахунок*[243])	-
17	$\text{CH}_3\text{CH(OH)CH}_2\text{CH}_3$	-283,8 [245, с. 208]	-
18	$\text{CH}_3\text{(CH-H)CH}_2\text{OH}$	-255,5 [243]	394,6 [246]
19	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}\bullet\text{CH}_2\text{OH}$	-98,3 (розрахунок*[243])	-
20	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	-275,3 [248]	
21	$\text{H}\bullet$	218,0 [244]	
22	$\text{CH}_3\text{CH(CH}_2\text{-H)OH}$	-272,8 [246]	394,6 [240]
23	$(\text{CH}_3)_2\text{CH(O-H)}$	-272,8 [246]	438,1 [246]
24	$\text{CH}_2=\text{CHCH=CH}_2$	111,9 [240]	-
25	$\text{CH}_2=\text{C(CH}_3\text{)CH=CH}_2$	75,7 [243]	-

5.1.2. Термохімічне дослідження генерування первинних радикалів.

Як виходить з табл. 5.1, при прийнятих на практиці температурах полімеризації (60-150 °C) ПВ не може спонтанно розкладатися згідно з реакцією (5.1) через значну міцність пероксидного зв'язку, для якого зараз прийнято значення 214,2 кДж/моль [247]:



Тим більше неможливий розклад ПВ з утворенням пергідроксильного радикала, оскільки міцність зв'язку НОО-Н становить 369 кДж/моль::

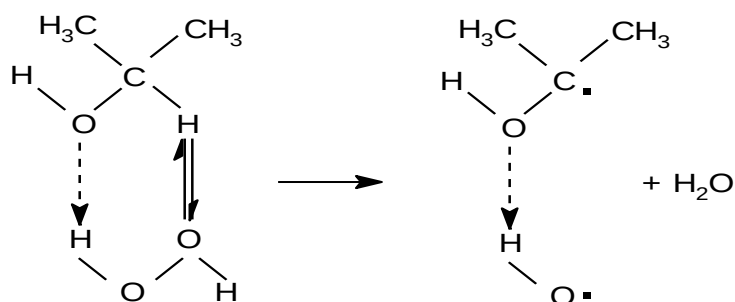


У літературі [90, с.18; 96, с. 507] цей факт неодноразово відзначався, однак навіть у роботах, присвячених використанню ПВ як ініціатора радикальної полімеризації, нерідко використовують схему термічного розкладу ПВ на два гідроксильні радикали [9, 46, 124, 249].

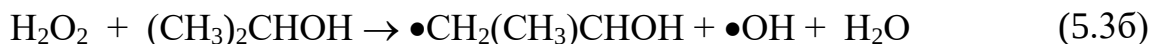
Першою спробою вирішити протиріччя між стабільністю молекули ПВ та її здатністю до ініціювання полімеризації була схема утворення комплексу ПВ-ІПС, запропонована Спіріним і Грищенком [53]. Автори припустили можливість утворення шестичленного циклу, в якому бере участь гідроген α -карбону спирту:



Зважаючи на легкість відриву α -гідрогену в оксигенвмісних розчинниках при розкладі комплексу утворюється молекула води, і в клітці розчинника виникають два радикали. У разі спирту як розчинника гідроксильний радикал і гідроксилвмісний радикал спирту дифундують з клітки розчинника й ініціюють полімеризацію, або рекомбінують у клітці. Для ІПС схема має вигляд:



Можлива також взаємодія ПВ з метильною групою ІПС за реакцією:



Для повноти переліку можливих реакцій наведемо також реакцію з відривом гідрогену гідроксильної групи спирту:



Міцність зв'язку С-Н в ІПС дорівнює 383,7 кДж/моль і 394,6 кДж/моль для α - і β -атомів карбону відповідно, а зв'язку О-Н 438,1 кДж/моль [246]. Тому відрив атомів гідрогену в цих положеннях становить відповідно 93,7 і 0 мол. %.

Інший варіант комплексоутворення ПВ зі спиртом пропонує Данклефф [102]. Розклад комплексу за його схемою приводить до утворення гідроксильного та алкоксильного радикалів:

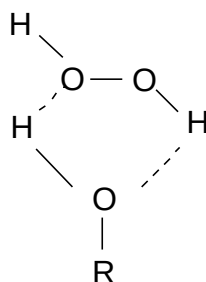
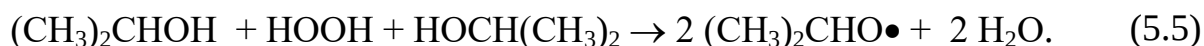


Схема розкладу ПВ у розчині циклогексанолу (реакція 5.5), запропонована Денисовим і Харитоновим [103], також передбачає утворення алкоксильних радикалів. Для ІПС вона має вигляд:



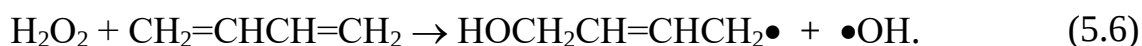
Розглянемо усі три схеми утворення радикалів. У схемі Спіріна-Грищенка ініціюють полімеризацію гідроксильні і спиртові радикали, які утворюються у співвідношенні 1:1. При цьому необхідно припустити, що в олігомері половина кінцевих гідроксильних груп має бути третинними, які не визначаються ацетилюванням і неактивні в реакції уретаноутворення. Крім того, при полімеризації в трет-бутиловому спирті описана рівняннями 5.3а схема не реалізується через відсутність α -атома гідрогену [101]. Тому пізніше [100, 101] автори відмовилися від цієї схеми. Проте головним аргументом

проти наведеної схеми виявився той факт, що ІПС і ПВ не реагують між собою при температурах, при яких автори [53] проводили полімеризацію. Зазначений факт доведено прогріванням суміші ІПС і ПВ за відсутності кисню. Так, концентрація ПВ у суміші при 100 °С (у межах помилки аналізу) лишалася незмінною після прогрівання протягом 10 год. Це доведено хімічним аналізом і методом газової хроматографії на хроматографі «Хром-5» (Чехія) з плазмово-іонізаційним детектором (колонка 2,5 м х 3 мм, заповнена ПЕГ-1500 на хроматроні NAWMDS). Відомий промисловий метод отримання ПВ рідкофазним окисненням ІПС киснем повітря [90, с. 73]. У цих умовах окиснення ІПС здійснюється не ПВ, а киснем. Оскільки у самій полімеризаційній системі можливе утворення слідів кисню [250], то в продуктах полімеризації реєструється невелика кількість ацетону (0,15-0,20 % [251]), який є продуктом окиснення ІПС.

Схема Данклеффа передбачає утворення алкоксильного радикала, тобто наявність в олігомері значної кількості етерних зв'язків, однак це не підтверджується експериментально.

Схема Денисова-Харитонова неприйнятна тому, що згідно з нею гідроксильні радикали зовсім не утворюються.

Мономер можна розглядати як розчинник, оскільки він істотно змінює реакційне середовище при полімеризації. Конкуренція реакції ініціатора з мономером і розчинником описана в літературі [86]. Тому необхідно оцінити можливість протікання прямої реакції ПВ з бутадієном:



Ця реакція має незначну позитивну ентальпію (табл. 5.2) і при певному активуючому впливі, наприклад, при комплексоутворенні, може реалізуватися.

Для повноти розгляду наведемо реакцію взаємодії ПВ з ІПС з утворенням більш стабільного радикала з радикальним центром на атомі 2 бутадієну:



Для порівняння можливості перебігу зазначених реакцій були проведені термохімічні розрахунки, включаючи реакцію ПВ з мономером (табл. 5.2).

Таблиця 5.2

Стандартні ентальпії реакцій ПВ з ІПС і бутадієном

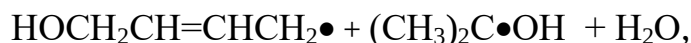
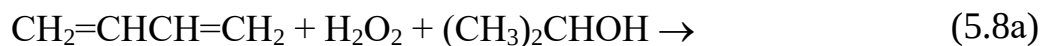
Реакція	ΔH^0 , кДж/моль
5.1	214,2
5.2	369,0
5.3а	99,2
5.3б	110,1
5.3в	158,5
5.4	152,0
5.5	94,0
5.6	46,0
5.7	179,3
5.8а	-69,0
5.8б	-74,7

Термохімічні розрахунки підтвердили, що всі вищенаведені бімолекулярні реакції (5.1-5.7) не вигідні за ентальпійним фактором. Пряма реакція (5.6) ПВ з мономером (бутадієном) має найменшу величину ентальпії, проте вона також позитивна.

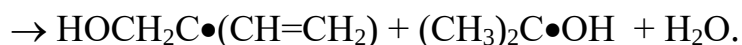
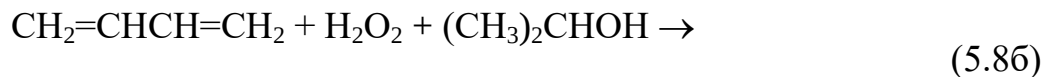
Відповідні величини ентальпії розпаду потрійного комплексу (див. нижче 5.1.3) за участю ізопрену, розраховані за тією ж методикою, становлять -89,9 і -89,5 кДж/моль відповідно для радикалів з радикальними центрами на атомах 2 і 4. Як видно, величини ентальпії реакцій розпаду потрійного комплексу близькі між собою для систем за участю бутадієну та ізопрену. Реакція з утворенням радикала з радикальним центром на атомі 2 дещо вигідніша. Це, можливо, пояснює збагачення кінцевої ланки олігодієнів вінільною структурою, на що вказувалося в роботах [119, 120].

5.1.3. Комплексоутворення між компонентами полімеризаційної системи

5.1.3.1. Ентальпія утворення потрійного комплексу [мономер ··· ініціатор ··· розчинник]. Негативне значення ΔH^0 досягається при одночасній участі в реакції генерування радикалів усіх трьох компонентів полімеризаційної системи – ПВ, мономера і розчинника – за такою реакцією [252, 253]:



або



З метою спрощення розрахунків як мономер всюди використаний бутадієн.

У першому випадку первинним радикалом, одночасно з радикалом ПС, утворюється δ -радикал кротилового спирту, який вводить кінцеву ланку 1,4-конфігурації, у другому випадку β -радикал, що вводить кінцеву ланку 1,2- (вінільної конфігурації).

Розраховані ентальпії реакцій (5.8a) і (5.8б) мають від'ємні значення -69,0 і -74,7 кДж/моль відповідно (табл. 5.2), що сприяє генеруванню вільних радикалів. Відмінність цієї схеми від запропонованих раніше полягає в тому, що відбувається розклад потрійного комплексу, утвореного за рахунок високої комплексоутворюючої активності ПВ. Атом гідрогену ПВ координується супряженою системою π -електронів бутадієну з утворенням π -комплексу. За рахунок цього послаблюється пероксидний зв'язок в ПВ, як це завжди спостерігається при утворенні водневого зв'язку молекулою ПВ у конденсованому середовищі [254]. Інша частина молекули ПВ взаємодіє з молекулою спирту по ослабленому α -атому гідрогену в спирті (рис. 5.1A):



Рис. 5.1. Ймовірна будова потрійного комплексу [бутадієн $\cdots$ ПВ $\cdots$ ПС]

Узгоджений розклад комплексу приводить до утворення продукту приєднання гідроксильного радикала до молекули бутадієну (ініціювання) і відриву атома гідрогену від спирту (передача на спирт). Караш [255] на прикладі реакції гідропероксиду трет-бутилу з бутадієном показав, що приєднання фрагмента ініціатора до бутадієну відбувається в момент отримання ініціатором електрона від донора без утворення проміжного радикала. У викладеному випадку цьому сприяє те, що гідроксильний радикал через свою високу активність живе дуже короткий час і тому не може мігрувати на значні відстані [256, с. 67]. Спиртовий радикал, що утворюється, також бере участь в ініціюванні полімеризації, тому відношення вихідних ланцюгів становить 1:1. Це узгоджується зі схемою Спіріна-Грищенка. Однак для узгодження з експериментально знайденою величиною функціональності за спиртовими фрагментами необхідно припустити можливість обриву ланцюга тільки первинними гідроксильними радикалами, або, що більш імовірно, передачею ланцюга на ПВ. Реакції передачі ланцюга на ініціатор, мономер і розчинник будуть детально розглянуті нижче.

5.1.3.2 Квантово-хімічний розрахунок потрійного комплексу [мономер ··· ініціатор ··· розчинник]

З метою уточнення структури потрійного комплексу і вивчення механізму його розкладу на стадії ініціювання радикальної полімеризації дієнів були виконані квантово-хімічні розрахунки.

У розрахунках були використані такі методи комп'ютерного моделювання наносистем:

- обчислення енергії комплексу при різних положеннях частинок, які входять до нього, а також обчислення енергій частинок та їхньої електронної структури неемпіричним квантово-хімічним методом Хартрі-Фока [257, 258]
- моделювання еволюції структури комплексу під дією теплових флуктуацій методом молекулярної динаміки [259, 260]
- пошук дискретно-розрізняємих атракторів фазових траєкторій частинки методом Монте-Карло [261].

Для дослідження перетинів потенційних поверхонь реакцій, що протікають у процесі утворення комплексу, була використана методика мінімізації енергії системи в полі гармонічного потенціалу, яке було задане на атомах реакційних центрів

$$U = k(l - l_0)^2 ,$$

де: l_0 – рівноважна відстань між атомами, що розглядаються, за відсутності потенційного поля; k і l – параметри потенціалу.

Застосування даної методики дозволяє при зміні параметрів потенціалу проаналізувати рух системи по поверхні потенційної енергії (ППЕ) уздовж координати реакції. При цьому використання «м'якого обмеження» на внутрішні змінні (координати атомів реакційних центрів) дозволяє вивчати в рамках адіабатичного наближення різні траєкторії реакції і вибирати такі, які проходять найближче до екстремалів потенційної поверхні. Для розрахунків за згаданою методикою було створено програмний комплекс для обчислювального кластера на базі 80 процесорних одиниць Intel Xeon CPU E5472. У ході розрахунків проводилася умовна оптимізація повної енергії ядерної підсистеми. При цьому обчислення енергії електронної підсистеми здійснювалося методом функціонала щільності DFT B3LYP/6-31G**. З цією метою як сервер для обчислення електронної енергії при заданих координатах атомів використовувався програмний комплекс Firefly [261]. На підставі результатів обчислень будувалися залежності енергії системи і сил, що діють на атоми, на які був заданий потенціал, від відносної координати реакції (відносної деформації зв'язку). При цьому значення параметра потенціалу було прийнято 0,1 Хартрі/Бор², а параметр змінювався з постійним кроком 0,1 Бор.

З огляду на високу здатність до комплексоутворення всіх компонентів полімеризаційної системи [95] можна припустити, що комплекс [мономер···ініціатор···розчинник] в подальшому узгоджено розпадається з утворенням двох радикалів і молекули води (рівняння 5.8, рис. 5.1А). Молекула води утворюється за рахунок відриву α -гідрогену ІПС.

Коректність квантово-хімічних розрахунків була підтверджена порівнянням результатів розрахунку енергій реакцій ПВ з термохімічними даними для цих реакцій. У табл. 5.3 розміщені результати термохімічного і квантово-хімічного розрахунків (B3LYP/631G**) ентальпій та енергій реакцій розкладу ПВ, а на рис. 5.2 зображений відповідний графік. Термохімічні дані взяті з робіт [93, 250] і з табл. 5.1. Розрахунки показали, що кореляція між обома методами висока (коефіцієнт кореляції $R = 0,997$).

Таблиця 5.3

Результати термохімічного і квантово-хімічного розрахунків (B3LYP/631G) ентальпій ΔH та енергій реакцій ΔE для ПВ**

Реакція	Схема реакції	ΔH , кДж/моль	ΔE , кДж/моль
-	$H_2O_2 \rightarrow H_2O + 1/2 O_2$	-98,2	-95,86
5.1	$H_2O_2 \rightarrow 2 \bullet OH$	214,2	232,75
5.2	$H_2O_2 \rightarrow HO_2\bullet + \bullet H$	369	355,2
-	$HO\bullet + H_2O_2 \rightarrow HO_2\bullet + H_2O$	-129,7	-140,33
-	$HO_2\bullet + H_2O_2 \rightarrow H_2O + HO\bullet + O_2$	-81,1	-51,39
-	$HO_2\bullet + HO\bullet \rightarrow H_2O + O_2$	-293,3	-284,14
-	$2 HO_2\bullet \rightarrow H_2O_2 + O_2$	-165,6	-143,81
-	$2H_2O_2 \rightarrow HO_2\bullet + HO\bullet + H_2O$	82,5	92,42

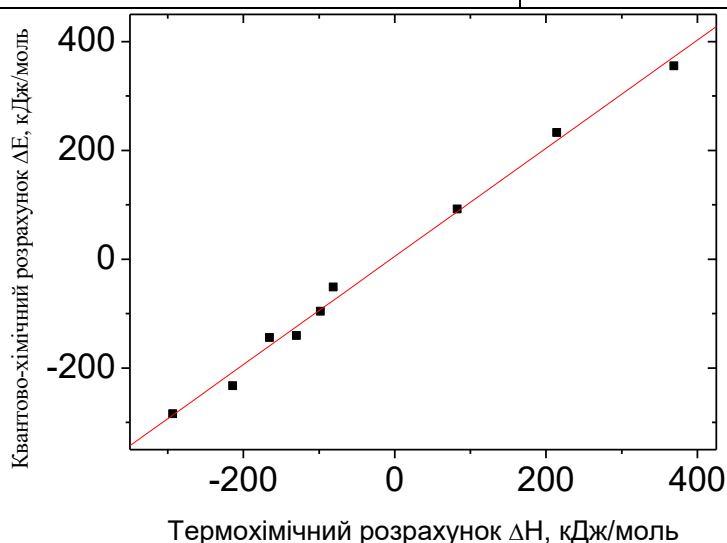


Рис. 5.2. Кореляція між результатами квантово-хімічних розрахунків енергій зв'язків і термохімічних розрахунків стандартних ентальпій (за даними табл. 5.3)

Комп'ютерне моделювання наночастинки, яка є потрійним комплексом ПВ з ІПС і бутадієном і фактичним джерелом радикалів для полімеризації бутадієну, дозволило встановити, що каталітичний комплекс пероксиду водню, дієну і спирту є єдиною молекулярною структурою з розмірами приблизно 1 нм, сформованою в результаті β -взаємодій. Завдяки великій схильності до міжмолекулярних взаємодій ПВ утворює комплекси одночасно з мономером та ініціатором. Механізм формування наночастинки полягає в утворенні водневого зв'язку ПВ з ІПС і π -комплексу ПВ–дієн.

Розрахунками встановлено, що структура зазначеного комплексу не відповідає початково постульованій структурі, показаній на схемі 5.1А. Молекула ІПС координується з ПВ атомом гідрогену гідроксильної групи, а не α -атомом карбону і комплекс має будову, зображену на схемі 5.1Б.

При розкладі цього комплексу утворюється алкоксильний радикал $(\text{CH}_3)_2\text{CHO}\bullet$, а не радикал з центром на α -атомі карбону спирту $(\text{CH}_3)_2\text{C}\bullet\text{OH}$, тобто спиртовий радикал не зберігає гідроксильну групу. Однак відомо [252, 263], що алкоксильний радикал схильний до швидкої ізомеризації в гідроксилвмісний, який має більш низьку ентальпію (табл. 5.1):



Останній ініціює полімеризацію при взаємодії з молекулою мономера, вводячи таким чином в олігомер третинну гідроксильну групу, яка була виявлена експериментально.

На рис. 5.3 показана ймовірна геометрична структура комплексу ПВ з бутадієном та ІПС у мінімумі потенційної енергії. Характер структури відтворюється при розрахунках методом Хартрі-Фока в базисі 6-31G** і при розрахунку методом функціонала щільності. Енергія утворення комплексу за даними розрахунку методом DFT B3LYP/6-31G** дорівнює 45,5 кДж/моль. Стабілізація комплексу відбувається за рахунок взаємодії атома гідрогену ПВ, який несе частковий позитивний заряд, з π -елекtrонами подвійних зв'язків бутадієну, а також водневого зв'язку, який утворюється за участю атома оксигену ПВ і гідрогену гідроксильної групи ІПС.

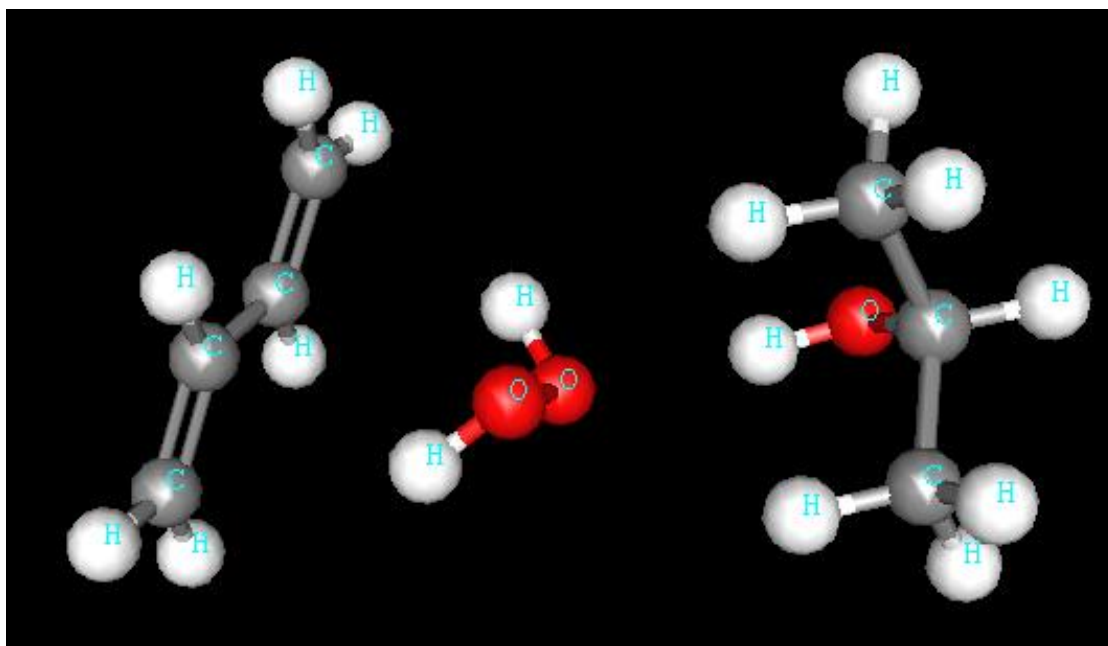


Рис. 5.3. Геометрична структура комплексу [бутадиєн...ПВ...ІПС] у мінімумі потенційної енергії

5.1.4. Термохімічне дослідження ініціювання полімеризації. Отже, первинними ініціювальними радикалами в системі, що досліджувалася, є гідроксилвмісний радикал на δ -атомі карбону кротилового спирту і гідроксилвмісний радикал ІПС, які утворюються в рівних кількостях. Перший радикал виникає під час перебігу реакції утворення первинного радикала і реакції ініціювання. З формули цього радикала видно, що він має таку саму структуру, що і первинний радикал, який виникає при ініціюванні полімеризації гідроксильним радикалом (5.10а і 5.10б). У ході акту розпаду потрійного комплексу виникають радикали, які утворюють з мономером структури, аналогічні тим, які виникають при реакції ініціювання гідроксильним радикалом з утворенням ланок 1,4-структури (цис- і транс-) і 1,2-структури (вінільної):



Реакції ініціювання спиртовим радикалом ІПС з утворенням 1,4- і 1,2-структур мають вигляд:



β-Радикали спиртів виникають у незначних кількостях, тому в реакції ініціювання ними можна знехтувати.

Наводимо також реакцію приєднання гідроксильного радикала до атома 1 ізопрену з утворенням 1,4-структури, аналогічної запропонованій нами, оскільки для цієї реакції є літературні дані [261]:



Термохімічні розрахунки стандартних ентальпій реакцій ініціювання полімеризації ізопрену наведені в табл. 5.4.

Таблиця 5.4

**Стандартні ентальпії реакцій ініціювання полімеризації ізопрену
первинними радикалами**

Реакція	ΔH^0 , кДж/моль
5.10a	-181,1
5.10б	-173,9
5.11a	-121,5
5.11б	-114,3
5.12	-141,8

У роботі [264] для реакції (5.12) дається значення стандартної ентальпії -145,6 кДж/моль, що можна вважати прийнятним наближенням до розрахованого нами значення (табл. 5.4). Близькість цих результатів підкріплює коректність проведених розрахунків.

Як видно з табл. 5.4, реакції приєднання гідроксилвмісних радикалів спиртів до молекули дієну протікають з великими тепловими ефектами і близькими величинами ентальпій для обох конфігурацій кінцевої ланки. Однак реакції за участю гідроксильних радикалів виявляють більший екзотермічний ефект.

5.1.5. Термохімічне дослідження росту ланцюга. В дослідженні для повноти розгляду можливостей термохімічного методу наводиться термохімічний аналіз стадії росту ланцюга при полімеризації дієнів. Завданням цього розділу є порівняння результатів термохімічного аналізу реакції росту

ланцюга з літературними даними. Результати дозволять судити про межі застосування розрахункового термохімічного методу аналізу реакцій радикальної полімеризації, що значно полегшило б дослідження таких реакцій. Це важливо не тільки в теоретичному відношенні, але і для промислових процесів полімеризації, в яких інформація про величину теплоти полімеризації є однією з ключових передумов проектування виробництва.

Складність розрахунку ентальпій реакцій росту при полімеризації дієнів полягає в різній мікроструктурі ланок мономера в полімерному ланцюзі. Тому при розрахунках реакцій росту ланцюга при полімеризації дієнів необхідно враховувати різну мікроструктуру сусідніх ланок (табл. 5.5). Вони моделюються октадієнами, що об'єднують дві ланки (діади) різної мікроструктури. Оскільки ланки різної мікроструктури розташовуються в ланцюзі статистично, можливі різні варіанти приєднання молекули мономера до макрорадикала. Варіантів розташування здвоєних ланок різної мікроструктури для бутадієна всього 6, а з урахуванням приєднання «голова»-«хвіст» у різних комбінаціях – 9. Для розрахунків необхідно знати енергії зв'язків С-Н у кінцевих метильних групах і в метиленовій групі модельних октадієнів. Ці величини брали рівними енергіям відповідних зв'язків у бутенах 2 і 3 [245]. (Для зручності розрахунків у табл. 5.5 наведені деякі величини, використані раніше в табл. 5.1). З огляду на відсутність довідкових даних про стандартні ентальпії утворення октадієнів, їх розраховували методом групових адитивних внесків по Бенсону [243]. У табл. 5.5 наведено стандартні ентальпії утворення молекул і радикалів, а також енергії дисоціації зв'язків, що необхідні для розрахунків ентальпій речовин, для яких довідкові дані відсутні. У розрахунках обрано бутадієн як найпростіший представник дієнових вуглеводнів, оскільки при виборі гомологів бутадієну кількість варіантів приєднання молекули мономера до полімерного збільшується в кілька разів, ускладнюючи подальші розрахунки. Заміна атома гідрогену бутадієну на метильну групу в ізопрені незначно відбивається на розподілі електронної щільності в полідієні й мало впливає на міцність молекули [265], тому загальні закономірності перебігу окремих стадій полімеризації ізопрену зберігаються.

Таблиця 5.5

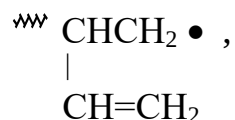
Стандартні ентальпії утворення і енергії дисоціації зв'язків деяких молекул і радикалів

Ч.ч.	Молекула (радикал)	Стандартна ентальпія утворення $\Delta_f H^0$, кДж/моль	Енергія дисоціації зв'язку D, кДж/моль
Мономер			
1	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	111,9 [266]	-
Бутени			
2	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$	1,2 [245]	-
3	$\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\text{CH}_3$	-10,1 [245]	-
Спирти			
4	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}=\text{CH}_2)\text{OH}$	-165,4*	-
5	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{OH}$	-101,5*	-
6	$\text{HOCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3$	-267,1*	-
	$\text{HOCH}(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{CH}=\text{CH}_2)\text{CH}_3$	-213,7*	-
Октадієни			
7	$\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3$	19,2*	-
8	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{CH}=\text{CH}_2)\text{CH}_3$	22,8*	-
9	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}=\text{CH}_2)$	30,6*	-
10	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}=\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3$	22,8*	-
11	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}=\text{CH}_2)-\text{CH}(\text{CH}=\text{CH}_2)\text{CH}_3$	26,4*	-
12	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}=\text{CH}_2)-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}=\text{CH}_2)$	34,2*	-
13	$(\text{NH}_2=\text{CH})\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3$	30,6*	-
14	$(\text{NH}_2=\text{CH})\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}=\text{CH}_2)\text{CH}_3$	34,2*	-
15	$(\text{NH}_2=\text{CH})\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}=\text{CH}_2)$	42,0*	-
Радикали			
16	$\cdot\text{H}$	218,0 [244]	218,0 [244]
17	$\cdot\text{OH}$	38,9 [247]	-
18	$(\text{CH}_3)_2\text{C}\cdot\text{CH}_2$	-107,1 [246]	383,7 [246]
19	$\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\text{CH}_2\cdot$	125,5 [245]	358,2 [240]
20	$\text{CH}_3\text{CH}\cdot\text{CH}=\text{CH}_2$	127,2 [245]	345,2 [240]
21	$\cdot\text{CH}_2\text{CHCH}=\text{CH}_2$	193,2*	410,0 [240]
22	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\cdot$	159,4*	358,2
23	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2-\text{CH}(\text{CH}=\text{CH}_2)\text{CH}_2\cdot$	214,8*	410,0
24	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2-\text{CH}_2\text{CH}\cdot(\text{CH}=\text{CH}_2)$	157,8*	345,2
25	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}=\text{CH}_2)-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\text{CH}_2\cdot$	163,0*	358,2
26	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}=\text{CH}_2)-\text{CH}(\text{CH}=\text{CH}_2)\text{CH}_2\cdot$	218,4*	410,0
27	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}=\text{CH}_2)-\text{CH}_2\text{CH}\cdot(\text{CH}=\text{CH}_2)$	161,4*	345,2
28	$(\text{NH}_2=\text{CH})\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\cdot$	170,8*	358,2
29	$(\text{NH}_2=\text{CH})\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}=\text{CH}_2)\text{CH}_2\cdot$	222,6*	410,0
30	$(\text{NH}_2=\text{CH})\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CH}\cdot(\text{CH}=\text{CH}_2)$	169,2*	345,2
*розрахунок по [243]			

Ріст ланцюга в радикальній полімеризації дієнів здійснюється шляхом приєднання молекул бутадієну до макрорадикалів з кінцевими ланками 1,4-цис-, 1,4-транс- або вінільними: 1,2 з приєднанням «головою» або 2,1 – «хвостом», які розподіляються в макромолекулі статистично відповідно до співвідношення енергій активації приєднання молекул мономера в ці положення. Теоретичне співвідношення ланок, розраховане по різниці енергій активації утворення 1,4-ланок (28,8 кДж/моль) і 1,2-ланок (31,5 кДж/моль), дає приблизно 80% ланок 1,4- і 20% ланок 1,2- [266, с. 128]. Це співвідношення зберігається і при використанні ПВ [13]. При приєднанні молекули бутадієну до макрорадикалів необхідно враховувати конфігурацію як кінцевої, так і приєднаної ланок, які утворюють нерівноцінні діади. Конфігурація подвійного зв'язку мало впливає на розподіл зарядів на атомах. Тому радикали в 1,4-цис- і 1,4-транс-конфігураціях мають практично однакову енергію [265], і приєднання до ланок обох конфігурацій можна розглядати як термохімічно рівноцінне. Як зазначалося вище, існує 9 способів приєднання бутадієну до кінцевої ланки макрорадикалу з утворенням діад різної структури: (1,4-) – (1,4-), (1,4-) – (1,2- «голова»), (1,4-) – (1,2- «хвіст»), (1,2- «голова») – (1,4), (1,2- «голова») – (1,2- «голова»), (1,2- «голова») – (1,2- «хвіст»), (1,2- «хвіст») – (1,4), (1,2- «хвіст») – (1,2- «голова»), (1,2- «хвіст») – (1,2- «хвіст»). Відповідні рівняння повністю наведені в роботі [267]. Хоч деякі діади симетричні за будовою, радикальні центри в них розташовані на різних атомах карбону, тому вони термохімічно нерівноцінні.

Згідно з [61], кінцеві ланки макрорадикалів полібутадієну моделюються радикалами бутенів. Для кінцевих ланок 1,4- це радикал бутену-2, стабілізований супряженням кінцевого радикального центру з подвійним зв'язком. Для кінцевих ланок 1,2- («голова») це радикал бутену-1 з радикальним центром на вторинному атомі карбону, теж зв'язаному з подвійним зв'язком. У кінцевій ланці 1,2- («хвіст») радикал не супряжений з подвійним зв'язком, тому його утворення малоімовірне, але припустиме. У промислових продуктах знайдено 1-1,5% структур, утворених приєднанням гідроксильного радикала до

атому 2 бутадієну [268]. В літературі не знайдена стандартна ентальпія утворення для радикала $\bullet\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, який моделюється бутеном-1. Цей радикал відповідає конфігурації макрорадикала з кінцевою ланкою 1,2- з радикальним центром на «хвості», тобто



ентальпія якої була розрахована по Бенсону. Для цього скористалися величиною $\Delta_f H^0$ для бутена-1 і міцністю зв'язку С-Н в метильній групі бутану $D(\text{C-H}) = 410,0$ кДж/моль, вважаючи, що на міцність цього зв'язку не впливає подвійний зв'язок, що обгрунтовано в [61]. Як видно з табл. 5.5, несупряжені з подвійним зв'язком радикали значно менш стабільні порівняно з його супряженими ізомерами.

Кінцеві діади макрорадикалів, утворені після приєднання молекули бутадієну до полімерного ланцюга, моделювали радикалами відповідних октадієнів (табл. 5.5). Ентальпії октадієнів знаходили розрахунком по Бенсону, а ентальпії радикалів – по енергії відриву атома гідрогену від відповідних октадієнів. При розрахунках брали до уваги будову октадієну, тобто місцезнаходження подвійних зв'язків: стандартну ентальпію утворення радикала гідрогену приймали $\Delta_f H^0 = 218,0$ Дж/моль. З табл. 5.5 видно, що октадієни 7 і 9, 8 і 12, 11 і 13 мають однакову структуру, оскільки моделюють симетричні розташовані діади. Однак радикальні центри радикалів, які можуть утворюватися з них, знаходяться на різних атомах карбону, і тому стандартні ентальпії зазначених радикалів росту відрізняються, що й доведено розрахунками. З табл. 5.5 також видно, що несупряжені радикали (з радикальним центром на «хвості») є менш стійкими. Очевидно, при атаці більш стабілізованих малоактивних макрорадикалів на бутадієн нові радикали не утворюються, тобто ріст ланцюга по такому приєднанню не відбувається. Розраховані величини ентальпій реакцій росту ланцюга при полімеризації бутадієна наведені в табл. 5.6.

Таблиця 5.6

Стандартні ентальпії реакцій росту ланцюга при полімеризації дієнів

Ч. ч.	Реакція приєднання ланок різної конфігурації	$\Delta_f H^0$, кДж/моль	Літературні дані (середнє значення для всіх ланок)	
1	(1,4-) – (1,4-)	-78,0	-65,4÷-67,4	[269], с. 40
2	(1,4-) – (1,2- «голова»)	-90,3	-72,8	[270], с. 346
3	(1,4-) – (1,2- «хвіст»)	-81,3	-72,4	[271], с. 205
4	(1,2- «голова») – (1,4-)	-74,4	-76,1	[272], с. 273
5	(1,2-«голова») – (1,2- «голова»)	-86,7		
6	(1,2- «голова») – (1,2- «хвіст»)	-77,7		
7	(1,2- «хвіст») – (1,4)	-66,6		
8	(1,2- «хвіст») – (1,2- «голова»)	-82,5		
9	(1,2- «хвіст») – (1,2- «хвіст»)	-69,9		

Ентальпії реакцій, зв'язаних з утворенням макрорадикалів 1,2-структур «хвіст» (реакції 2 і 5) та за участю макрорадикалів з цими структурами (реакції 7-9, виділені курсивом) в табл. 5.6, які практично не утворюються при радикальній полімеризації бутадієну, можна виключити з розгляду. Використавши для розрахунків наведені в табл. 5.6 дані у співвідношенні 80% 1,4-ланок (реакції 1.1 і 1.4) і 20% 1,2-ланок (реакції 1.3 і 1.6), отримали величину 76,9 кДж/моль дуже близьку до літературних даних [272, с. 273]. Незначне перевищення розрахованої нами величини над літературними даними, очевидно, свідчить про вплив стереоспецифічності приєднання вінільних ланок, що викликає в окремих випадках стеричне обмеження в макромолекулі зі зменшенням теплоти полімеризації на 8 кДж/моль [272, с. 295]. Таким чином, термохімічний метод розрахунку ентальпії росту ланцюга за запропонованою в цій роботі методикою дає задовільні результати. Наведені в табл. 5.6 дані для ентальпій росту ланцюга взяті з літератури [269-272]. Величина теплоти полімеризації (ентальпія з протилежним знаком) у Савади [269, с. 40] отримана з уявлення, що при приєднанні мономера до макрорадикала один подвійний зв'язок замінюється двома простими. Ця

різниця наближена до 84 кДж/моль. Для бутадієну віднімається поправка на втрату енергії супряження при приєднанні мономерного бутадієну до макрорадикала, яка дорівнює 12,6-14,6 кДж/моль, що приводить до величини ентальпій приєднання молекули бутадієну до полімерного ланцюга 69,4÷71,4 кДж/моль. Дані інших авторів (табл. 5.6) дещо перевищують дані Савади і ближчі до знайдених в цій роботі.

5.1.6. Термохімічне дослідження реакцій передачі ланцюга. Передача ланцюга макрорадикалами може здійснюватися на будь-який компонент полімеризаційної системи: мономер, ініціатор, розчинник або полімер, що утворився. Усі можливі реакції розглянуті в табл. 5.5. Передача ланцюга на мономер малоактивними макрорадикалами полібутадієну не впливає на властивості полімеру (олігомеру) внаслідок низької величини відповідної константи. Для стиролу [47, с. 191] вона становить $C_p^M = k_{tr}^M / k_p = (0,6-1,1) \cdot 10^{-4}$, для бутадієну буде ще нижчою [48, с. 198, ряд активності макрорадикалів]. Константа передачі ланцюга макрорадикалом на ІПС $C_p^S = k_{tr}^S / k_p = 3 \cdot 10^{-4}$ також незначна і помітно не впливає на молекулярні параметри олігодієнів. Реакцією передачі ланцюга на полімер при низьких конверсіях мономера можна знехтувати.

Термохімічне дослідження реакцій передачі ланцюга макрорадикалами. При передачі ланцюга алільними макрорадикалами (для простоти розглядаємо олігомеризацію бутадієну) на полімер (олігомер) можливі дві реакції. Перша – відрив атома гідрогену (табл. 5.7, реакція I) від α -метиленової по відношенню до подвійного зв'язку групи з утворенням неактивного олігомера і алільного ж, але заміщеного радикала в молекулі, яка атакується. Друга – приєднання до подвійного зв'язку (реакція II) молекули, яка атакується (кополімеризація з олігомером) [273]. Для розрахунку ентальпій цих реакцій скористалися стандартними ентальпіями утворення та енергіями дисоціації зв'язків у низькомолекулярних сполуках, що моделюють фрагменти макромолекул, які беруть участь у реакції (табл. 5.1).

Результати розрахунків наведені в табл. 5.7. Величини стандартних ентальпій реакцій передачі ланцюга макрорадикалом на полімер розраховані

Таблиця 5.7

Реакції передачі ланцюга макрорадикалом і гідроксильним радикалом при олігомеризації бутадієну в розчині ізопропілового спирту під дією пероксиду водню [61]

Реакція	ΔH^0 , кДж/моль
$\sim\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\cdot + \sim\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\sim \longrightarrow \sim\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3 + \sim\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{HCH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\sim$	(Ia) -13,0
$\begin{array}{c} \sim\text{CH}_2\text{CH}\cdot \\ \\ \text{CH}=\text{CH}_2 \end{array} + \sim\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\sim \longrightarrow \sim\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2 + \sim\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{HCH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\sim$	(Iб) 0
$\begin{array}{c} \sim\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\cdot \\ \\ \text{CH} \\ \\ \text{CH}_2 \end{array} + \sim\text{CH}_2\text{CHCH}_2\sim \longrightarrow \sim\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3 + \begin{array}{c} \sim\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{HCH}_2\sim \\ \\ \text{CH} \\ \\ \text{CH}_2 \end{array}$	(Iв) -35,1
$\sim\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\cdot + \sim\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\sim \longrightarrow \begin{array}{c} \sim\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}-\dot{\text{C}}\text{HCH}_2\text{CH}_2\sim \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\sim \end{array}$	(IIa) 39,3
$\begin{array}{c} \sim\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\cdot \\ \\ \text{CH} \\ \\ \text{CH}_2 \end{array} + \begin{array}{c} \sim\text{CH}_2\text{CHCH}_2\sim \\ \\ \text{CH} \\ \\ \text{CH}_2 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} \sim\text{CH}_2\text{CHCH}_2\sim \\ \\ \dot{\text{C}}\text{H} \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\sim \end{array}$	(IIб) 39,3
$\sim\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\cdot + (\text{CH}_3)_2\text{CHOH} \longrightarrow \sim\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3 + (\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{OH}$	(III) 34,3

$\sim\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\cdot + \text{HOOH} \longrightarrow \sim\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3 + \text{HOO}\cdot$	(IVa)	19,7
$\sim\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\cdot + \text{HOOH} \longrightarrow \sim\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{OH} + \cdot\text{OH}$	(IVb)	-107,9
$\text{HO}\cdot + \sim\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\sim \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \sim\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{HCH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\sim$	(Va)	-154,8
$\text{HO}\cdot + \sim\text{CH}_2\underset{\begin{array}{c} \text{CH} \\ \parallel \\ \text{CH}_2 \end{array}}{\text{CH}}\text{CH}_2\sim \longrightarrow \sim\text{CH}_2\underset{\begin{array}{c} \text{CH} \\ \parallel \\ \text{CH}_2 \end{array}}{\dot{\text{C}}}\text{CH}_2\sim + \text{H}_2\text{O}$	(Vb)	-169,4
$\text{HO}\cdot + \sim\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\sim \longrightarrow \sim\text{CH}_2\text{CHCH}(\text{OH})\dot{\text{C}}\text{HCH}_2\text{CH}_2\sim$	(VIa)	-140,6
$\text{HO}\cdot + \sim\text{CH}_2\underset{\begin{array}{c} \text{CH} \\ \parallel \\ \text{CH}_2 \end{array}}{\text{CH}}\text{CH}_2\text{CH}_2\sim \longrightarrow \sim\text{CH}_2\underset{\begin{array}{c} \text{CH} \\ \parallel \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}}{\dot{\text{C}}}\text{CH}_2\text{CH}_2\sim$	(VIb)	-138,5
$\text{HO}\cdot + (\text{CH}_3)_2\text{CHOH} \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + (\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{OH}$	(VII)	-115,5
$\text{HO}\cdot + \text{HOOH} \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2\cdot$	(VIII)	-130,1
$\text{HO}\cdot + \cdot\text{OH} \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	(IX)	-218,0

Величини стандартних ентальпій реакцій передачі ланцюга макрорадикалом на полімер розраховані окремо для макрорадикалів як з кінцевою 1,4-ланкою, так і з 1,2-ланкою. Наведені дані для реакцій передачі з приєднанням макрорадикала до молекули олігомера з утворенням розгалуження. Розглянуті реакції передачі ланцюга макрорадикалом на розчинник ІПС і на молекулу ініціатора. Також наведені реакції передачі радикального центру гідроксильним радикалом, що утворюється після передачі ланцюга макрорадикалом на молекулу ПВ.

Як було зазначено раніше [242], вплив сусідніх з радикальним центром груп практично не поширюється далі трьох-чотирьох груп. Структура ж кінцевих ланок у макрорадикалах і внутрішніх ланок у молекулі, що атакується, не змінюється. Тому для розрахунку ентальпій реакцій (сполука 1 в табл. 5.1) можна скористатися термохімічними даними для бутенів та їхніх радикалів [240]. Енергія стабілізації алільного радикала становить ~ 49 кДж/моль [240]. Для ілюстрації в табл. 5.1 показані енергії зв'язків С-Н метильної групи пропану (1) і пропену (2). У бутенах-2 (3) енергія стабілізації алільного радикала змінюється незначно, що дає підставу говорити про відсутність впливу на міцність зв'язку $\text{-CH}_2\text{-H}$ більш віддалених груп у ланцюзі. Вважаючи енергію дисоціації виділеного зв'язку $D(\text{C-H})$ кінцевої ланки $\text{CH}_2\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\text{-H}$ рівною енергії дисоціації зв'язку в бутені-2 $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH-CH}_2\text{-H}$ (3), а $D(\text{C-H})$ $\text{CH}=\text{CH-CH-HCH}_2$ в α -метиленовій групі ланцюга – в бутені-1 (4), при розрахунку отримуємо, що реакція (1а) ентальпійного вигідна. Це пояснюється тим, що енергія стабілізації заміщеного алільного радикала в ланцюзі на $358,15 - 345,2 = 13$ кДж/моль вища, ніж в кінцевому алільному макрорадикалі. Якщо кінцевий алільний радикал має 1,2-конфігурацію, виграшу енергії при відриві атома гідрогену від полімеру не буде, тому що радикальний центр у макрорадикалі так само, як і в полімері, розташований на вторинному атомі карбону (реакція 1б). У той же час у реакції (1в) замість первинного алільного радикала утворюється третинний радикал $\text{CH}_2\text{C}\bullet(\text{CH}_2=\text{CH})\text{CH}_2$ (модельний вуглеводень 3-метилбутен-1) (5), який стабільніший за первинний радикал вже на $358,15 - 323,0 = 35,2$ кДж/моль.

Отже з термохімічної точки зору реакція (Ів) найсприятливіша для передачі ланцюга макрорадикалом. Передача кінцевим макрорадикалом з конфігурацією 1,2 на метиновий гідроген ланок 1,2 у ланцюзі також вигідна: енергія стабілізації нового радикала становить $(345,2 - 323,0) = 22,2$ кДж/моль. З результатів розрахунків виходить, що основний внесок у передачу ланцюга макрорадикалом на полімер робить саме акт відриву метинового гідрогену у вінільних ланках полідієну.

Реакції приєднання макрорадикала до подвійного зв'язку ланцюга (Па і Пб), тобто кополімеризація з утворенням розгалуження, ентальпійно не вигідні.

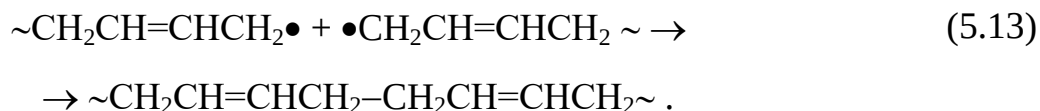
Реакція передачі ланцюга на розчинник ІПС (ІІІ), як видно з табл. 5.5, також ентальпійно не вигідна. Передача ланцюга на ініціатор ПВ вигідна тільки у разі заміщення по зв'язку НО-ОН (реакція IVa). Ця ж реакція при атаці макрорадикалом з вінільною групою молекули ПВ буде на 13,0 кДж/моль менш вигідна, ніж передача 1,4-макрорадикалами внаслідок сильнішої стабілізації алільного макрорадикала (як і в реакціях 1a і 1б). Тому можна виключити можливість утворення вторинних гідроксильних груп відповідно до реакції передачі ланцюга макрорадикалом з вінільною групою на ПВ. При такій різниці енергій, згідно з розрахунком, буде відбуватися лише один акт передачі ланцюга макрорадикалом з вінільними групами на кожні 200 актів передачі всіма макрорадикалами.

Термохімічне дослідження реакцій передачі ланцюга гідроксильним радикалом. Вільні гідроксильні радикали також можуть існувати в полімеризаційній системі внаслідок передачі ланцюга на ініціатор згідно з реакцією (IVб). Дані табл. 5.5 свідчать, що ці активні і неселективні радикали можуть атакувати всі компоненти системи. Передача ланцюга на полімер з відривом атома гідрогену (реакції Va і Vб) більш екзотермічна за реакцію приєднання радикала (реакції VIa і VIб). Різниця ентальпій реакцій (V) і (VI) 14-31 кДж/моль робить приєднання гідроксильного радикала до подвійного зв'язку термохімічно не вигідним. Проте це не виключає

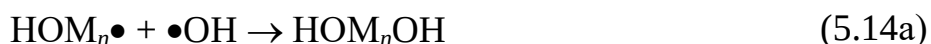
паралельного протікання обох реакцій внаслідок високої активності цього радикала, який атакує будь-яку групу атомів, що знаходиться поруч. Утворення розгалуження можливе тільки при рості ланцюга по радикалу, який утворився в α -положенні відносно подвійного зв'язку. Передача ланцюга на ПС (реакція VII) також суттєва і приводить до утворення активних спиртових радикалів, здатних взаємодіяти з ПВ з відривом ОН-групи і наступним перетворенням їх в ацетон. У табл. 5.5 також показана взаємодія гідроксильного радикала з молекулою ПВ (реакція VIII) з утворенням малоактивного пергідроксильного радикала. Рекомбінація гідроксильних радикалів з утворенням вихідного ПВ (реакція IX) малоймовірна внаслідок їхньої низької концентрації.

5.1.7. Термохімічне дослідження реакцій обриву ланцюга.

Термохімічні розрахунки реакцій обриву макрорадикалів (реакція 5.13), який у дієнах здійснюється виключно шляхом рекомбінації [47, с. 186], показують, залежно від мікроструктури кінцевих ланок, значення ентальпії $-246,4 \div -216,4$ кДж/моль. Вони наближується до середніх значень з літературних джерел і дорівнюють $-229,9$ кДж/моль:



Реакцію передачі ланцюга на мономер, яка нехарактерна для дієнів, можна не брати до уваги. Однак для повноти розгляду треба додати реакції обриву макрорадикалів гідроксильними радикалами (5.14а) і (5.14б), які відсутні в табл. 5.5. Ентальпії їх однакові та дорівнюють $-265,9$ кДж/моль:



Отже аналіз термохімічних величин реакцій передачі ланцюга макрорадикалами приводить до таких висновків:

1. Алільні макрорадикали полібутадієнового ланцюга малоактивні в реакціях передачі ланцюга на полімер. Найвигіднішою реакцією з термохімічної точки зору є передача на 1,2-ланки з утворенням радикального

центру на третинному атомі карбону. Приєднання макрорадикалів до подвійного зв'язку ентальпійно не вигідне. Передача ланцюга на розчинник є несуттєвою. Передача ланцюга на ініціатор ПВ ентальпійно вигідна при зв'язку HO-OH; відрив атома гідрогену HOO-H від молекули ПВ не вигідний.

2. При передачі ланцюга гідроксильним радикалом на полімер відрив атома гідрогену від α -метиленової групи полімеру і реакція приєднання радикала до подвійного зв'язку ентальпійно практично рівноцінні і протікають з великим зменшенням ентальпії. Передача ланцюга на розчинник також вигідна, а відсутність ацетону як продукту окиснення ІПС можна пояснити участю радикалів спирту в реініціюванні полімеризації.

5.2. Кінетичне дослідження реакцій макрорадикалів. Реакції за участю макрорадикалів визначають основні характеристики олігомерів, включаючи ММР і РТФ.

Для оцінки відносної значущості були розглянуті такі реакції макрорадикалів у полімеризаційній системі:

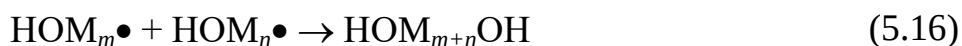
- реакція росту ланцюга
- реакції передачі ланцюга на полімер, розчинник та ініціатор
- реакції обриву ланцюга.

Для зручності розгляду нижче зображені реакції за участю макрорадикалів:

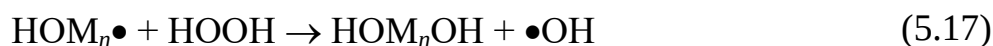
- реакція росту ланцюга



- реакція обриву ланцюга рекомбінацією макрорадикалів



- реакція обриву ланцюга передачею ланцюга на ПВ



Вважаємо, що обрив ланцюга в системі, яка досліджувалася, здійснюється тільки шляхом передачі на ПВ (реакція 5.17). Для доказу цього припущення оцінювалися відносні частки реакцій (5.15-5.17). На жаль, довідкові дані щодо

констант швидкостей при полімеризації дієнів відносяться до різних умов проведення реакції, тому наведені вище (табл. 5.7) розрахунки мають орієнтовний характер. У розрахунках були використані такі величини констант реакцій (табл. 5.8):

Таблиця 5.8

Константи швидкостей реакцій при полімеризації ізопрену при 90 °С

Реакція	Стадія реакції	Константа, л моль ⁻¹ с ⁻¹	Література
5.15	Ріст ланцюга	$k_p = 164,50$	[274]
5.16	Обрив ланцюга рекомбінацією макрорадикалів	$k_t = 1,33 \cdot 10^8$	
5.17	Передача ланцюга на ПВ*	$k_{tr} = 0,215 \times 164,50 = 35,4$	[275]
*120 °С			

Константа швидкості передачі ланцюга на ПВ макрорадикалом k_{tr} розрахована за даними роботи [275] з величини константи передачі ланцюга на ПВ при полімеризації ізопрену $C_{tr} = k_{tr} / k_p = 0,215$. Наведені нижче розрахунки проведені для полімеризації ізопрену в таких умовах: $[M] = 3,60$ моль л⁻¹, $[I] = 0,60$ моль л⁻¹, розчинник ІПС, температура 90 °С. Початкова швидкість $V_0 = 3,576 \cdot 10^{-5}$ моль л⁻¹ с⁻¹ була взята з роботи по полімеризації ізопрену при 90 °С в розчині ІПА [276, табл. 2].

Швидкості реакцій (1-3) виражаються рівняннями:

- ріст ланцюга

$$V_p = k_p[M]/[P\bullet]$$

- обрив ланцюга рекомбінацією

$$V_t = k_t[P\bullet]^2$$

- обрив ланцюга передачею макрорадикалом на ініціатор ПВ

$$V_{tr} = k_{tr}[P\bullet][I]$$

У цих рівняннях $[M]$, $[I]$, $[P\bullet]$ – концентрації мономера, ініціатора і макрорадикалів; k_p , k_t і k_{tr} – константи швидкості росту ланцюга, обриву ланцюга і передачі ланцюга макрорадикалом на ПВ.

Порівняємо швидкості паралельних реакцій макрорадикалів – обриву ланцюга рекомбінацією (5) та обриву ланцюга передачею на ПВ (6). Для цього необхідно знати концентрацію макрорадикалів $[P\bullet]$. Її можна обчислити із швидкості ініціювання w_i , яка виводиться з рівняння швидкості радикальної полімеризації:

$$V_0 = \frac{k_p}{k_t^{1/2}} \cdot w_i^{1/2} \cdot [M].$$

Підставляючи експериментальне значення швидкості полімеризації $V_0 = 3,576 \cdot 10^{-5}$ моль л⁻¹ с⁻¹ при $[M] = 3,60$ моль л⁻¹ і знайшовши (табл. 5.8)

$$\frac{k_p}{k_t^{1/2}} = \frac{164,50}{(1,33 \cdot 10^8)^{1/2}} = 0,0143, \text{ розраховуємо } w_i = 4,825 \cdot 10^{-7} \text{ моль}^1 \text{ л}^{-1} \text{ с}^{-1}.$$

Оскільки швидкість ініціювання в стаціонарному стані дорівнює швидкості обриву, а обрив здійснюється паралельно рекомбінацією макрорадикалів V_t і передачею ланцюга на ініціатор V_{tr} , маємо:

$$w_i = V_t + V_{tr} = k_t[P\bullet]^2 + k_{tr}[P\bullet][I].$$

Підставляючи у рівняння (8) відомі величини, отримуємо квадратне рівняння щодо $[P\bullet]$:

$$4,825 \cdot 10^{-7} = 1,33 \cdot 10^8 [P\bullet]^2 + 35,4 \times 0,6 [P\bullet],$$

з якого визначається концентрація макрорадикалів $[P\bullet] = 2,02 \cdot 10^{-8}$ моль л⁻¹.

Тепер можна знайти обидві швидкості обриву ланцюга. Обрив передачею ланцюга на ПВ:

$$V_{tr} = 35,4 \times 2,02 \cdot 10^{-8} \times 0,6 = 4,284 \cdot 10^{-7} \text{ моль}^1 \text{ л}^{-1} \text{ с}^{-1}$$

та обрив рекомбінацією радикалів:

$$V_t = 1,33 \cdot 10^8 \times (2,02 \cdot 10^{-8})^2 = 5,410 \cdot 10^{-8} \text{ моль}^1 \text{ л}^{-1} \text{ с}^{-1}.$$

Відношення $V_{tr}/V_t = 4,284 \cdot 10^{-7}/5,465 \cdot 10^{-8} = 7,84$, тобто частка реакції передачі ланцюга на ПВ в загальній швидкості обриву дорівнює $7,84/8,84 = 0,89$. Відповідно до розрахунку виходить, що обрив ланцюга рекомбінацією не є переважаючим на відміну від полімеризації дієнів з іншими ініціаторами. Хоч розрахунок є орієнтовним через приблизність оцінки константи передачі ланцюга на ПВ, а також через неідеальний характер

полімеризації, принциповий висновок про роль передачі ланцюга на ПВ не викликає сумніву. Наведені розрахунки ілюструють конкуренцію реакцій обриву макрорадикалів рекомбінацією та передачею ланцюга на ініціатор ПВ при теоретичному значенні для ідеальної полімеризації порядків по мономеру $n=1$ та по ініціатору $m=0,5$. Нами знайдено експериментально $n=1,69$, $m=0,75$. Підставляючи в рівняння (7) і (8) ці величини, отримуємо $w_i = 8,238 \cdot 10^{-8}$ моль¹ л⁻¹ с⁻¹, звідки $[P\bullet] = 3,352 \cdot 10^{-9}$ моль л⁻¹. Відповідно $V_{tr} = 8,093 \cdot 10^{-8}$ моль¹ л⁻¹ с⁻¹ і $V_t = 1,494 \cdot 10^{-9}$ моль¹ л⁻¹ с⁻¹, а відношення $V_{tr}/V_t = 54,2$. Тобто розрахунки свідчать, що обрив здійснюється практично цілком шляхом передачі ланцюга макрорадикалом на ПВ: $(54,2/55,2) \cdot 100 = 98,2$ %.

При обчисленій частці обриву ланцюга передачею на ПВ функціональність по мітці має становити більше 0,5. Адже частина макрорадикалів буде з'єднуватися між собою, і функціональність макромолекул по мітці дорівнюватиме 1. Однак висока концентрація ПВ і низька концентрація макрорадикалів (їх відношення $0,6/2,02 \cdot 10^{-8} \approx 3,0 \cdot 10^7$) призводить до того, що макрорадикали реагують з ПВ, не встигнувши зустрітися між собою. До того ж надзвичайно висока константа передачі ланцюга на ПВ (майже в 400 разів вища, ніж на метанол, і в 120 разів вища, ніж на трет-пентанол, що містить метинову ланку [275]), робить реакцію з ПВ ще більш імовірною. Виникає питання про подальшу участь гідроксильних радикалів, які утворюються в реакції (5.17). Ці радикали можуть атакувати будь-яку з молекул, що знаходяться в системі: мономер, ініціатор ПВ, розчинник ІПС, полімер. Константи швидкості відповідних реакцій у газовій фазі наведено в табл. 5.9.

Таблиця 5.9

Константи швидкості реакцій гідроксильного радикала при 90 °С

Реакція	Речовина	Константа швидкості, л моль ⁻¹ с ⁻¹	Література
1	Ізопрен	$41,2 \cdot 10^9$	277
2	Олігомер	$2,47 \cdot 10^9$	розрахунок
3	ПВ	$2,7 \cdot 10^7$	278
4	ІПС	$3,30 \cdot 10^9$	202

Константа швидкості реакції взаємодії гідроксильного радикала з поліізопреном у літературі не знайдена. Як показано вище, ця реакція йде в основному з відривом атома гідрогену від α -метиленової по відношенню до подвійного зв'язку групи (переважно у вінільних ланках) з утворенням алільного макрорадикала та молекули води. В α -метилстиролі і ММА при взаємодії гідроксильного радикала з метильною групою [279] константа швидкості відщеплення гідрогену з утворенням алільної групи становить майже 6 % від константи швидкості приєднання радикала до подвійного зв'язку. Приймаючи таку ж величину 6 % для системи, що досліджувалася, було оцінено константу передачі гідроксильного радикала на поліізопрен. Вона дорівнює: $k_{tr} = 0,06 \cdot 41,2 \cdot 10^9 = 2,47 \cdot 10^9$ л моль⁻¹ с⁻¹. Дані табл. 5.7 свідчать, що гідроксильний радикал у газовій фазі, а в першому наближенні також і в розчині [48, р. 26], реагує при кімнатній температурі з бутадієном, олігомером, ІПС та ПВ з відношенням констант швидкостей 1520: 90: 120: 1 відповідно. Звідси випливає, що реакція індукованого гідроксильним радикалом розкладу ПВ практично не відбувається. Згідно з розрахунками гідроксильний радикал має витрачатися на реакцію з мономером, і тільки приблизно кожний чотирнадцятий – на реакцію з ІПС. Дійсно, реакція утворення ацетону, ініційована атакою гідроксильного радикала на ІПС, йде дуже слабо: в реакційній системі виявляється всього приблизно 2% ацетону [251]. Отже крім реакції з мономером гідроксильні радикали можуть витрачатися на реініціювання полімеризації. У такому випадку з кожних трьох молекул ПВ одна витрачається на ініціювання двох вихідних ланцюгів, а ще дві – на обрив макрорадикалів, після чого в системі залишаються два вільних гідроксильних радикали. Якщо обидва радикали витрачаються на реініціювання, то кількість міток становитиме не 1 на кожні 4 гідроксильні групи, як знайдено експериментально, а 1 на 6 гідроксильних груп. Тобто середньочислова функціональність по мітці буде становити не 0,5, а 0,33. Оскільки експеримент надійно показав величину 0,5 [216], треба визнати, що гідроксильні радикали, які утворюються після обриву ланцюгів на ПВ, витрачаються не на

реініціювання, а на інші реакції. Можливо це реакції окиснення компонентів системи або передачі ланцюга на полімер. Через велику активність і неспецифічність гідроксильний радикал обмежений у дифузії. З цього приводу Денисов пише: «Гідроксильний радикал через свою високу хімічну активність живе дуже короткий час і тому не може мігрувати на досить велику відстань» [256, с. 67]. Час життя цього радикала, за оцінкою Денисова, становить $6 \cdot 10^{-9}$ с, що можна порівняти з амплітудою швидких коливань CH_2 -груп у поліетилені. Тому об'єктом його атаки може виявитися кожна молекула, яка знаходиться поряд, і згадане вище співвідношення швидкостей не реалізується. Число атак гідроксильного радикала визначається тільки мольною концентрацією мономера, ініціатора і спирту, а не константами швидкостей взаємодії гідроксильного радикала з цими речовинами. У вихідній суміші концентрації мономер: ініціатор: спирт відносяться як 3,6: 0,6: 7,9. Зі зростанням конверсії концентрації мономера та ініціатора зменшуються, концентрація спирту практично залишається постійною, а концентрація олігомера зростає. Після конверсії мономера 50% починається швидке зростання функціональності олігодієнів [280], тобто іде передача ланцюга на полімер гідроксильними радикалами. Ці міркування приводять до висновку, що реакція передачі ланцюга на полімер гідроксильними радикалами, які утворюються при обриві макрорадикалів на ПВ, переважає при високих конверсіях мономера. При цьому треба взяти до уваги, що взаємодія гідроксильного радикала з ненасиченими спиртами сильно активується подвійним зв'язком [281]. Кінцеві фрагменти $\sim\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{OH}$ олігомера є аналогами ненасиченого кротилового спирту. Це полегшує утворення радикального центру на кінцевому фрагменті олігомера при атаці його гідроксильним радикалом.

Відомо, що пероксиди, які є ініціаторами радикальної полімеризації, можуть брати участь у реакції передачі ланцюга на ініціатор [48, с. 62-63]. Так, діацильні пероксиди схильні до індукованого розкладу при атаці їх радикалом. Атака йде на один з атомів кисню пероксидної групи. В процесі полімеризації ця реакція особливо важлива при високих конверсіях, коли

відношення концентрації ініціатора до концентрації мономера зростає, а також у реакціях олігомеризації, коли їхнє високе відношення задано від самого початку. У деяких випадках, наприклад, при полімеризації стиролу з пероксидом бензоїлу, цей шлях є основним при обриві ланцюгів.

У роботі [282] встановлено, що при фотополімеризації вінілацетату при 20 °С у присутності ПВ в реакції обриву ланцюга домінує передача на ПВ. Кірш зі співр. [75, 283, 284] показали, що обрив ланцюга при радикальній полімеризації вінілпіролідону в розчині ІПС, ініційованій АІБН, при наявності в полімеризаційній системі ПВ є лінійним, тобто рекомбінація макрорадикалів відсутня. На цій властивості ПВ засновано його використання як регулятора молекулярної маси при радикальній полімеризації вінілпіролідону [285]. Автори робіт [282-284] вважають, що передача ланцюга на ПВ здійснюється шляхом відриву атома гідрогену з утворенням неактивного пергідроксильного радикала. Керуючись наведеними вище аргументами, зроблено висновок, що передача ланцюга на ПВ іде по зв'язку О-О з утворенням гідроксильного радикала.

Отже отримані вище експериментальні дані та модельні розрахунки показали, що обрив ланцюга в системі дієн-ПВ-ІПС здійснюється майже виключно шляхом передачі ланцюга макрорадикалами на ініціатор ПВ. Такий висновок підтверджується літературними даними, де ПВ використовується як ініціатор радикальної полімеризації. Полімеризаційні системи, в яких ініціатор є одночасно і агентом передачі ланцюга, має значний науковий і практичний інтерес. Математичного опису полімеризаційних систем такого роду в літературі не знайдено.

5.3. Кінетична схема радикальної полімеризації дієнів під дією пероксиду водню

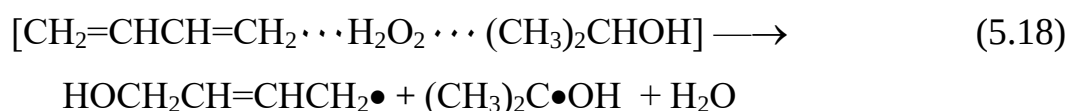
Отримані вище експериментальні та розрахункові дані дали підстави запропонувати нову схему радикальної полімеризації дієнів у розчинах під дією ПВ. Схема розроблена для полімеризації бутадієну в розчині ІПС. Разом з тим

результати щодо кінетики полімеризації і реакційної здатності гідроксильних груп в олігомерах, отриманих в інших аліфатичних спиртах, свідчать про однаковий механізм полімеризації в усіх цих спиртах, що не виключає певних особливостей перебігу процесу у кожному окремому випадку.

5.3.1. Кінетична схема олігомеризації дієнів під дією пероксиду водню в розчині ізопропілового спирту. Принципова схема реакцій полімеризації бутадієну в розчині ІПС включає реакції 5.18-5.24, які описують ініціювання, ріст ланцюга та обрив ланцюга. Додаткові реакції 5.25-5.27 описують процес передачі ланцюга, який впливає на функціональність олігомерів.

I. Ініціювання

1. Генерування первинних радикалів через розклад комплексу [бутадієн...ПВ...ІПС]:

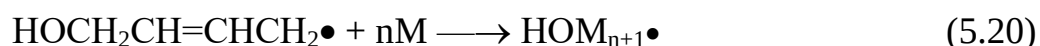


2. Ініціювання спиртовим радикалом:



II. Ріст ланцюга

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



2. Приєднання мономера до макрорадикала з кінцевою третинною гідроксильною групою:



III. Обрив ланцюга

1. Передачею ланцюга на ПВ макрорадикалом з первинною гідроксильною групою:



2. Передачею ланцюга на ПВ макрорадикалом з третинною гідроксильною групою:



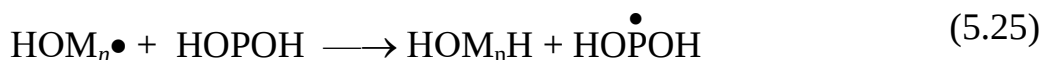
IV. Передача ланцюга

1. Гідроксильним радикалом на полімер

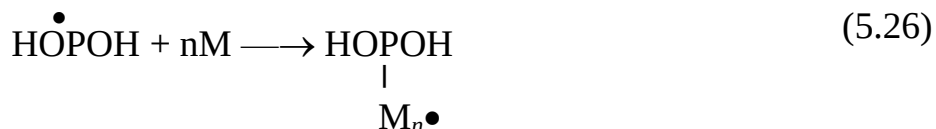


Реакції 5.18-5.24 демонструють принципову відмінність нової схеми від схем, запропонованих раніше. Поява три- і тетра(полі)функціональних молекул (реакції 5.25-5.27), які виявлені в олігомерах ОРД, обговорена в монографії [18]. Відповідні реакції наведені нижче:

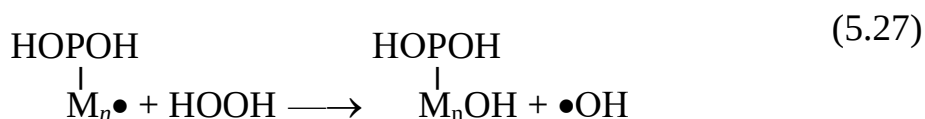
2. Макрорадикалом на полімер:



3. Утворенням розгалужених макрорадикалів:



4. Утворенням трифункціональних молекул:



Поліфункціональні молекули утворюються при передачі ланцюга на макромолекулу або макрорадикал, які вже містять три або більше гідроксильних груп. По радикальному центру, що утворився, йде ріст ланцюга з подальшим обривом його на ПВ. Раніше [61] зазначалося, що передача ланцюга на полімер здійснюється шляхом відриву атома гідрогену від атома карбону в α -положенні по відношенню до подвійного зв'язку.

Основними відмінностями запропонованої схеми від відомих є такі стадії:

- генерування первинних радикалів при розкладі потрійного комплексу [бутадієн $\cdots$ ПВ $\cdots$ ПС] з одночасним утворенням продукту приєднання гідроксильного радикала до бутадієну і спиртового гідроксилвмісного радикала (реакція 5.18)
- ініціювання полімеризації первинним спиртовим радикалом (реакція 5.19)

- ріст ланцюга на обох первинних радикалах (реакції 5.20 і 5.21)
- обрив ланцюга передачею макрорадикалами з кінцевою первинною і третинною гідроксильними групами на ПВ, в результаті чого утворюються олігомери з однаковими (реакція 5.22) або різними (реакція 5.23) кінцевими ланками, які містять гідроксильні групи
- передача ланцюга гідроксильним радикалом на полімер (реакція 5.24).

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.

Решта включених до схеми реакцій пов'язана з передачею ланцюга на полімер макрорадикалами з відривом атома гідрогену (реакція 5.25). Радикальний центр на полімері, що утворився, приєднує мономер з появою розгалужених макрорадикалів (реакція 5.26), при подальшому обриві яких утворюються три-, тетра- і, в загальному випадку, поліфункціональні молекули олігомерів (реакція 5.27).

Треба зазначити, що деякі радикальні реакції, які не мають істотного значення в даних умовах і помітно не впливають на кінетику полімеризації ізопрену та на характеристики олігомерів, принципово можливі. Це обрив ланцюга рекомбінацією макрорадикалів, або обрив макрорадикалів на первинних радикалах $\text{HO}\cdot$ і $\text{HOC}(\text{CH}_3)_2\cdot$, або реакції гідроксильного радикала, а саме ініціювання та передача ланцюга на ІПС. Остання реакція приводить до утворення ацетону.

5.3.2. Кінетична схема олігомеризації дієнів під дією пероксиду водню у розчині ацетону. Експериментальні дані щодо полімеризації ізопрену в розчині ацетону наведені в розділі 3.2.3. Результати, розміщені в табл. 3.4 і на рис. 3.10, дозволяють зробити такі висновки.

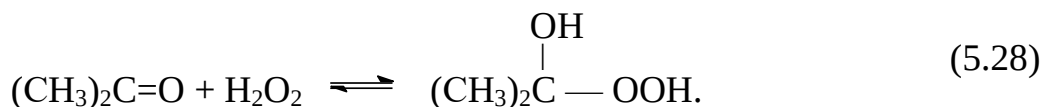
Реакції, що протікають при полімеризації дієнів в ацетоні, набагато різноманітніші, ніж у спиртах. Це викликано головним чином нестабільністю первинних ацетонільних радикалів, які містять при одному і тому ж атомі карбону гідроксильну групу та оксильний радикал [286, с. 368; 287, с. 135; 288, с. 67]. Якщо такий радикал ініціює полімеризацію і входить в олігомер у вигляді кінцевої групи зі структурою напівацеталу, то ця група може розкладатися з виділенням ацетону і утворенням кінцевої гідроксильної групи. Даних щодо фракціонування та РТФ олігодієнів, отриманих в ацетоні під дією ПВ, недостатньо, аби скласти повну картину полімеризації в цьому розчиннику. Однак експериментальні дані автора стосовно тверднення олігоізопрену, отриманого в ацетоні, з утворенням поліуретану, показали, що за фізико-механічними властивостями він близький до олігоізопрену, отриманого в розчинах спиртів. Ці результати перспективні щодо дослідження ацетону як розчинника завдяки його певним перевагам перед спиртами в технологічному відношенні (низька температура кипіння, неможливість утворення азеотропа з водою, що полегшує розділення компонентів).

Наявність мітки у складі олігомерів, синтезованих у розчині ацетону, свідчить, як і в разі спиртів, про входження фрагментів розчинника в олігомер.

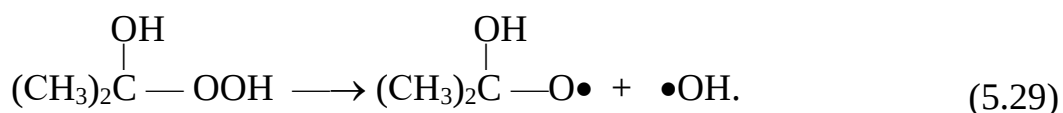
Сталість функціональності по мітці (крім самих низькомолекулярних фракцій), підтверджує думку про входження фрагментів ацетону в олігомер на стадії ініціювання. Передача ланцюга на ацетон із входженням його фрагментів в олігомер мало ймовірна внаслідок низької активності алільних макрорадикалів у цій реакції. У такому випадку функціональність олігомерів по мітці змінювалася б зі зміною молекулярної маси фракцій, тому що її збільшення спричиняється реакціями передачі ланцюга. В олігодієнах, синтезованих в ацетоні під дією азонітрильних ініціаторів, фрагменти ацетону відсутні [205].

При розгляді процесу полімеризації ізопрену в ацетоні виходили з літературних даних відносно взаємодії ацетону з ПВ. Засновані на цих даних викладки представлені реакціями 5.28-5.38.

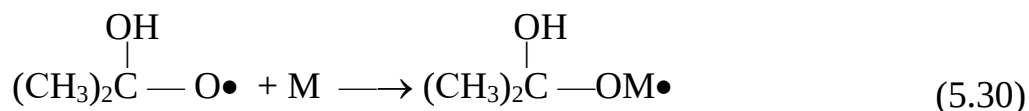
У лужному і слабокислому середовищах єдиним продуктом взаємодії ацетону з ПВ *in situ* [286, с. 67] є 2-гідрокси-2-гідропероксипропан (реакція 5.26), який знаходиться в рівновазі з вихідними продуктами:



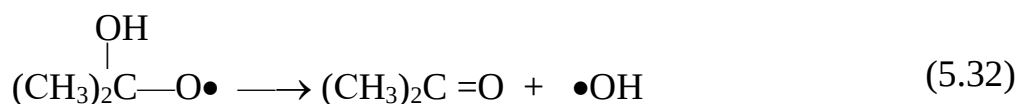
Цей гідропероксид розкладається по пероксидному зв'язку з утворенням оксильного та гідроксильного радикалів (реакція 5.29):



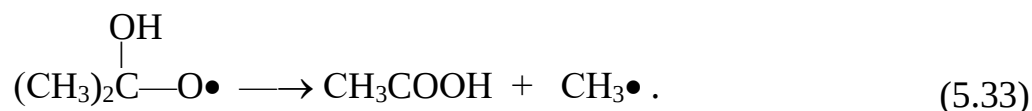
Обидва радикали ініціюють полімеризацію (реакції 5.30 і 5.31):



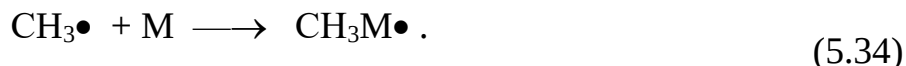
Оксильний радикал ацетону нестійкий і може розкладатися з утворенням ацетону і гідроксильного радикала (реакція 5.32):



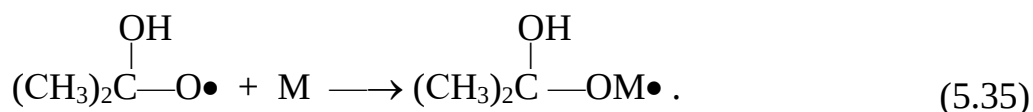
або оцтової кислоти і метильного радикала (реакція 5.33):



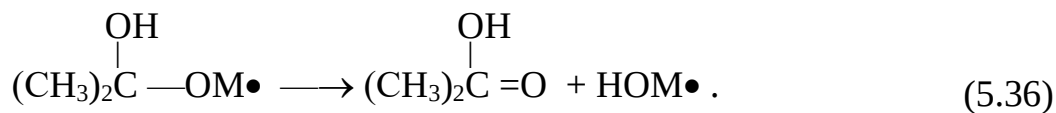
Метильний радикал також ініціює полімеризацію (реакція 5.34):



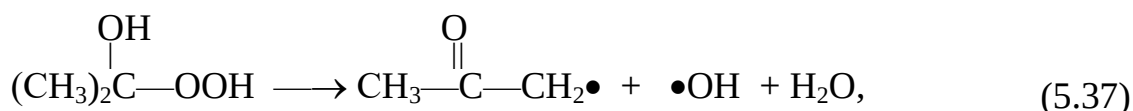
При ініціюванні полімеризації оксильний радикал стає кінцевою групою олігомера (реакція 5.35):



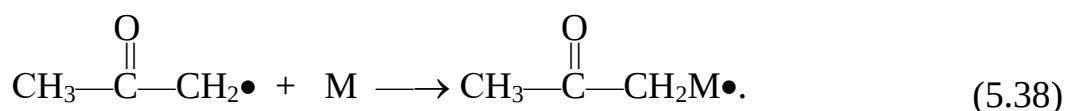
Кінцева напівацетальна група нестійка і може відщеплювати ацетон, утворюючи олігомер з кінцевою гідроксильною групою (реакція 5.36):



Можливий і інший маршрут розкладу вихідного гідропероксиду з виділенням молекули води і утворенням ацетонільного радикала (реакція 5.37):



який також, разом з гідроксильним, може ініціювати полімеризацію (реакція 5.38):



Загальна картина ініціювання полімеризації в розчині ацетону може бути представлена схемою (рис. 5.4). Із схеми видно, що олігомер може містити кінцеві групи: гідроксильні (первинні і третинні), ацетонільні $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{CH}_2\bullet$ і метильні $\text{CH}_3\bullet$. Їхнє співвідношення визначається складними рівновагами. На підставі результатів ряду експериментів можна зробити деякі припущення щодо механізму полімеризації ізопрену в ацетоні.

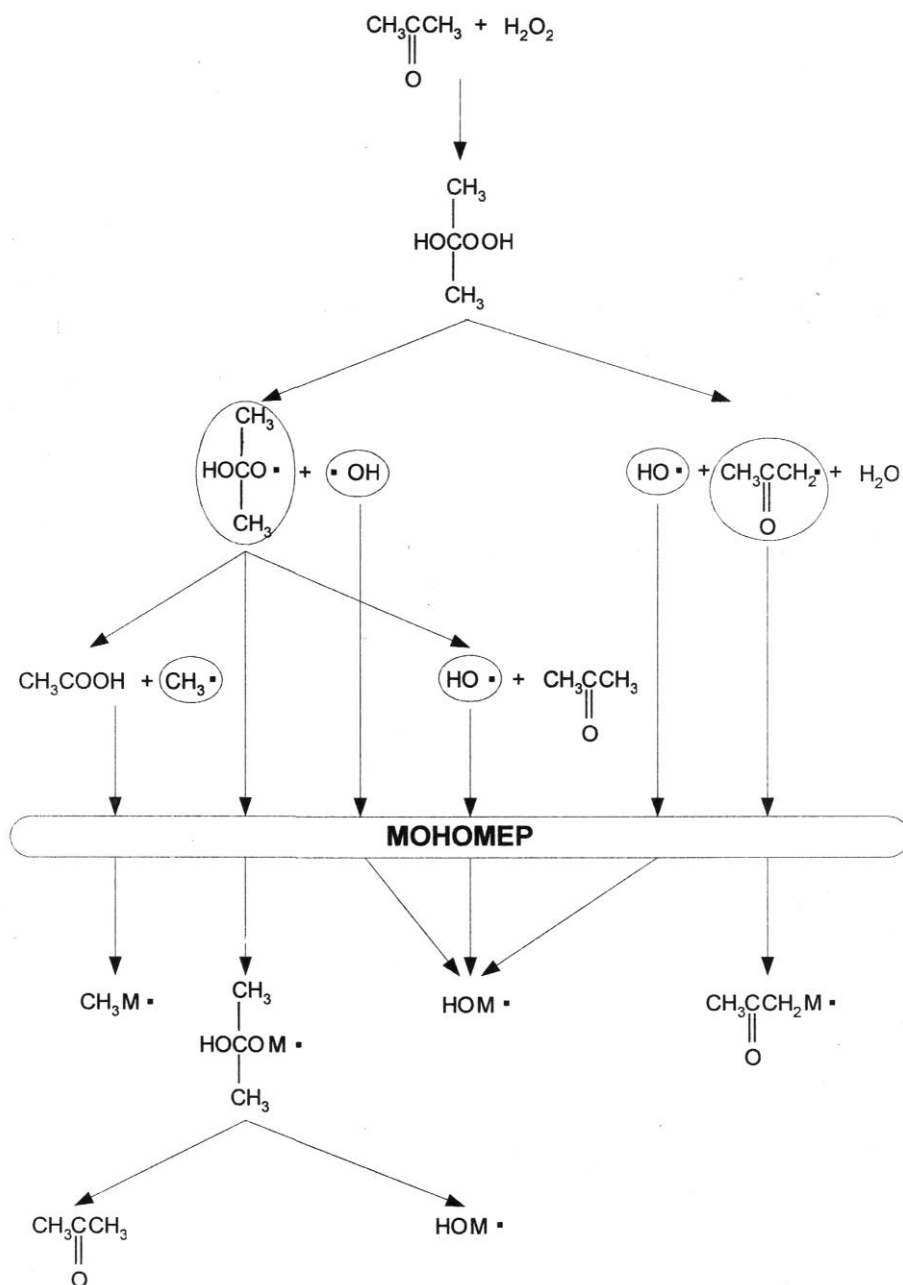


Рис. 5.4. Схема ініціювання полімеризації дієнів у розчині ацетону під дією ПВ

При полімеризації, проведеній до низьких конверсій, переважає реакція 5.28, в результаті якої ініціюються ланцюги з кінцевими оксильними і гідроксильними групами у співвідношенні 1:1. Це мало б приводити, як і в спиртах, до 25 %-ного вмісту мітки в ацетоні за рахунок обриву ланцюга на молекулах ПВ. Вірогідно, що на ранніх стадіях полімеризації, коли

утворюються короткі ланцюги, розклад оксильного радикала за реакцією 5.29 і відокремлення кінцевої групи олігомера за реакцією 5.36 не встигають відбутися, і олігомер буде збагачений міткою, яка міститься в ацетоні. Однак у процесі полімеризації ацетон «вимивається» з олігомера за реакцією 5.36, внаслідок чого вміст мічених фрагментів ацетону падає. З досягненням певної молекулярної маси встановлюється стаціонарний режим, і вміст мітки в олігомері залишається постійним.

Паралельний маршрут розкладу продукту взаємодії ацетону з ПВ за реакцією 5.37 та ініціювання полімеризації ацетонільним радикалом (реакція 5.38) також вводять в олігомер фрагменти міченого ацетону. Вміст мічених фрагментів визначається сукупністю всіх реакцій та їхніми рівновагами. При стаціонарному режимі полімеризації вміст цих фрагментів залишається постійним, але з низькою функціональністю по мітці внаслідок виділення ацетону за реакцією 5.36 і через розклад оксильного радикала за реакцією 5.32.

5.4. Обговорення результатів розділу 5. На підставі проведеного термохімічного аналізу реакцій полімеризації бутадієну під дією ПВ у розчині ІПС можна зробити такі висновки:

1. Пропоновані раніше в літературі реакції радикального розкладу комплексу ПВ-спирт ентальпійно не вигідні, так само як ентальпійно не вигідна і пряма взаємодія ПВ з мономером.

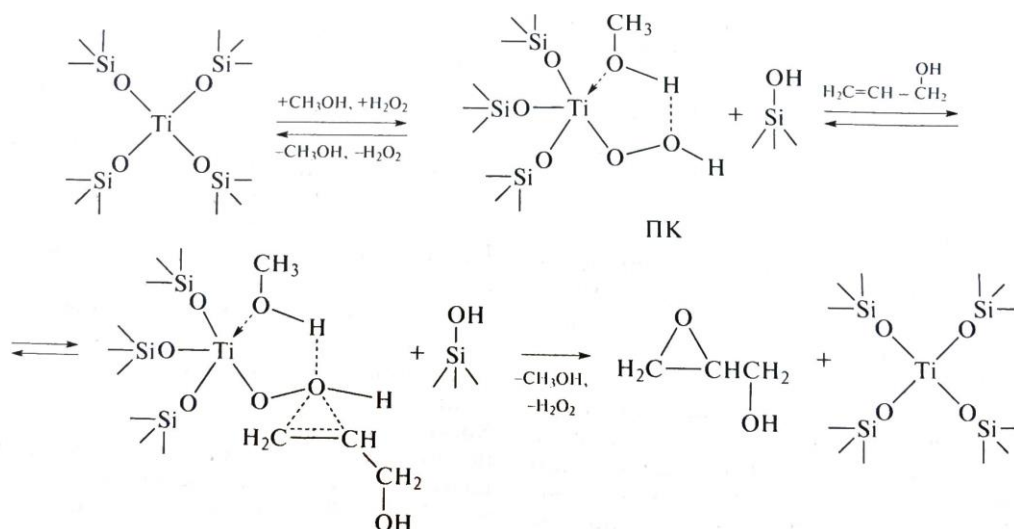
2. Пряма реакція ПВ з ІПС також не відбувається, що підтверджується експериментально.

3. У полімеризаційній системі утворюється потрібний комплекс [бутадієн...ПВ...спирт] за рахунок координації атома гідрогену гідроксильної групи ПВ зі супряженим подвійним зв'язком бутадієну. По другій гідроксильній групі ПВ утворюється водневий зв'язок з атомом гідрогену гідроксильної групи ІПС. У подальшому цей комплекс розкладається з генеруванням двох первинних радикалів і молекули води. Ця реакція можлива завдяки утворенню резонансно-стабілізованого дієнового радикала, гідроксильного радикала і молекули води, яка має високу негативну стандартну

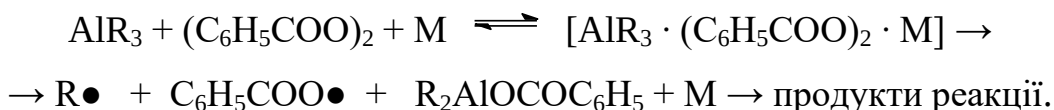
ентальпію утворення. Обидва радикали ініціюють полімеризацію дієну. Така модель взаємодії компонентів полімеризаційної системи підтверджена термохімічними і квантово-хімічними розрахунками.

4. Незважаючи на те, що ентальпія реакції обриву ланцюга на гідроксильних радикалах значно вигідніша від ентальпії обриву на молекулі ПВ, останній спосіб обриву більш ймовірний, завдяки багаторазовому перевищенню концентрації ПВ над концентрацією гідроксильних радикалів. Концентрація радикалів у радикальній полімеризації становить 10^{-7} - 10^{-9} моль л⁻¹, а початкова концентрація ПВ у досліджуваній системі 0,6 моль л⁻¹, причому ПВ до кінця процесу розкладається менш ніж наполовину. Тому ймовірність зустрічі макрорадикала з молекулою ПВ значно вища, ніж з іншим макрорадикалом або гідроксильним радикалом.

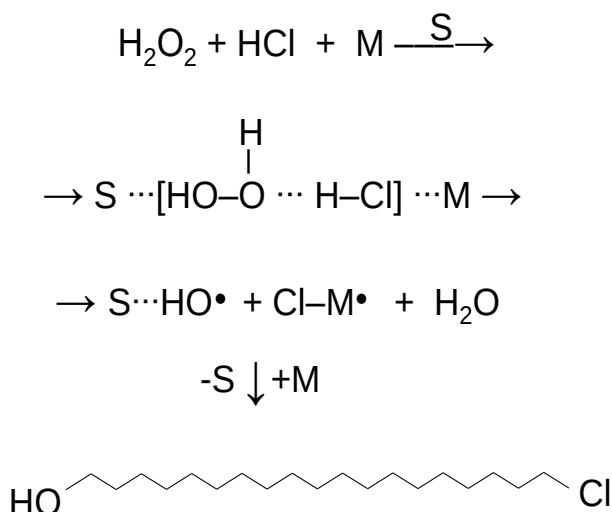
Утворення потрійних комплексів за участю ПВ описано в літературі. Так, про комплекс [ПВ•ТХУК•РОН], де ТХУК – трихлорцтова кислота, РОН – циклогексанол, повідомляється в [289]. Епоксидування алілового спирту до гліцидолу [280] відбувається в потрійному комплексі аліловий спирт-ПВ-метанол, стабілізованому титансилікатним каталізатором:



Потрійні комплекси в полімеризаційних системах між компонентами системи також відомі. Так [281], для низькотемпературного ініціювання полімеризації бутадієну використана система триалкілалюміній-пероксид бензоїлу, яка в присутності мономера дає первинні алкільний і бензоатний радикали:



Утворення таких комплексів полегшується в системах за участю ПВ. Раніше Спирін і Грищенко [100] постулювали схему входження хлору до складу олігоізопрену через утворення і розклад четверного комплексу (М – мономер, S – розчинник):



Взагалі утворення комплексів з трьох або більше молекул, наприклад, спиртів, добре відоме [292]. Такі ж комплекси можуть утворювати і молекули різних речовин, що широко ілюструється існуванням супрамолекулярних комплексів [80]. Зважаючи на здатність ПВ до утворення водневих зв'язків, такі комплекси слід розглядати як високоймовірні. Проте розрахунки рівноваг у потрійних комплексах достатньою мірою ще не розроблені.

Запропонована нова схема радикальної полімеризації дієнів у розчинах спиртів дозволила пояснити експериментальні факти, які раніше не знаходили чіткого пояснення. Перш за все це можливість ПВ генерувати первинні радикали, а також знижену функціональність олігомерів, синтезованих у розчині ПС. Утворення ініціювальних радикалів, яке раніше представляли як процес термічного розкладу ПВ на два гідроксильні радикали, насправді йде через розклад комплексу [бутадієн...ПВ...спирт]. Встановлено і пояснено факт входження фрагментів спиртів до складу олігомера у фіксованій кількості (один фрагмент на дві молекули олігомера). Внаслідок цього постало питання

щодо пояснення механізму обриву макрорадикалів. Експериментально і розрахунками показано, що цей обрив здійснюється не рекомбінацією макрорадикалів, а передачею ланцюга на ініціатор ПВ.

Схема полімеризації дієнів у розчині ацетону підтвердила факт входження фрагментів розчинника до складу олігомера, а саме на стадії ініціювання. Зміна функціональності за гідроксильними групами і по мітці зі зростанням конверсії мономера показала, що олігомери низької молекулярної маси збагачені міткою. Ймовірно це викликано тим, що реакції розкладу кінцевих фрагментів олігомера з виділенням міченого ацетону проходять менш інтенсивно в олігомерах низької молекулярної маси. Отримані результати відкривають перспективи промислового застосування ацетону як розчинника для синтезу ГОД.

Завдяки з'ясуванню механізмів дії ПВ як ініціатора радикальної полімеризації при синтезі олігодієнів у розчинах відкривається перспектива використання цього ініціатора для полімеризації інших мономерів. Завдання полягає у підборі оптимального розчинника, достатньо активного в реакціях комплексоутворення з ПВ і мономером. Пробні досліді полімеризації стиролу і ММА показали, що ці мономери активно полімеризуються під дією ПВ. Неідеальні порядки полімеризації по мономеру та по ініціатору вказують на те, що і в цих системах утворюються комплекси компонентів, які при розкладі приводять до утворення первинних ініціювальних радикалів.

РОЗДІЛ 6

ІНТЕНСИФІКАЦІЯ ПРОЦЕСУ ПОЛІМЕРИЗАЦІЇ ІЗОПРЕНУ ПІД ДІЄЮ ПЕРОКСИДУ ВОДНЮ

Результати досліджень закономірностей полімеризації дієнів під дією ПВ у розчинах дозволяють запропонувати ряд способів інтенсифікації цього процесу. Це можна зробити як шляхом зміни природи розчинника, так і шляхом використання спеціальних добавок, які прискорюють генерування первинних радикалів. Такі способи реалізуються завдяки здатності ПВ до утворення водневих зв'язків як донора атома гідрогену, так і донора електронів [95].

Підвищення виходу олігодієнів важливе ще й тому, що після конверсії мономера вище 50 % інтенсивно йдуть реакції передачі ланцюга з відповідним зростанням функціональності. Тому інтенсифікація процесу дозволить проводити полімеризацію при більш низьких температурах, що загальмує розвиток небажаних реакцій передачі.

Деякі перспективні пропозиції щодо активації ПВ як ініціатора радикальної полімеризації подані нижче.

6.1. Інтенсифікація процесу вибором розчинника

6.1.1. Використання відходів виробництва етилового спирту.

Етиловий спирт заявлений у більшості патентів як розчинник для полімеризації дієнів під дією ПВ. При виробництві етилового спирту утворюються дві значні фракції відходів: ефіро-альдегідна, або головна фракція (ЕАФ), і сивушне масло (СМ).

Наведені нижче дослідження показують, що ці відходи спиртового виробництва є більш ефективними розчинниками для полімеризації дієнів, ніж чистий етиловий або ізопропіловий спирти.

Полімеризація ізопрену в головній (ефіро-альдегідній) фракції [293]. Кінетичні залежності полімеризації ізопрену в ЕАФ та в її сумішах з ІПС представлені на рис. 6.1.

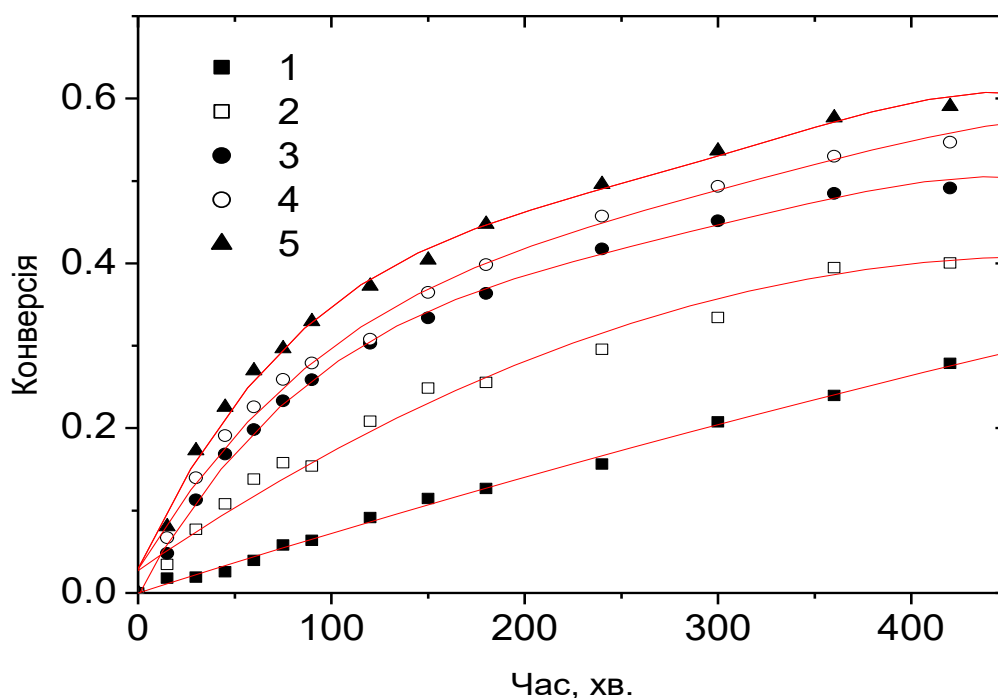


Рис. 6.1. Кінетика полімеризації ізопрену в ефіро-альдегідній фракції та в її сумішах з ІПС. Концентрація, моль л⁻¹: ізопрену 4,16; ПВ 0,70. Об'ємна частка ЕАФ у суміші розчинників: 1 – 0; 2 – 0,246; 3 – 0,500; 4 – 0,754; 5 – 1

З рис. 6.1 видно, що швидкість полімеризації в сумішах ІПС та ЕАФ сильно зростає, і при рівному вмісті обох компонентів розчинника через 6 год. конверсія мономера в змішаному розчиннику зростає більше, ніж вдвічі. Це дозволяє значно підвищити продуктивність процесу завдяки істотному скороченню часу полімеризації.

Полімеризація в сивушному маслі [294]. Кінетика полімеризації ізопрену в сивушному маслі та в його сумішах з ІПС зображена на рис. 6.2.

Як показують графіки на рис. 6.2, швидкість полімеризації ізопрену у змішаному розчиннику ІПС-сивушне масло значно зростає проти швидкості в чистому ІПС. Конверсія у змішаному розчиннику з рівними об'ємними частками компонентів через 10 год. на 24% вища, ніж у чистому ІПС. У чистому сивушному маслі конверсія зростає на 47% проти конверсії в чистому ІПС.

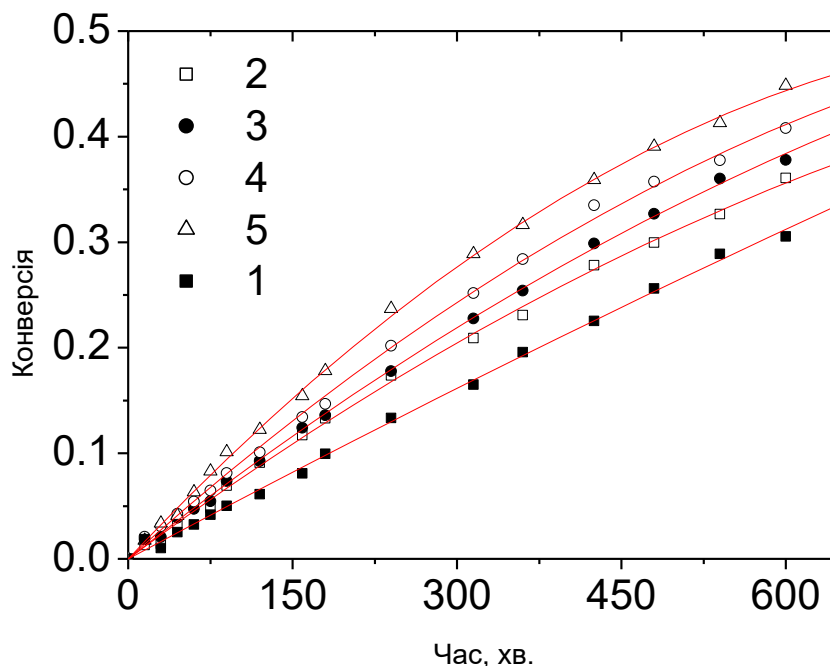


Рис. 6.2. Кінетика полімеризації ізопрену в сивушному маслі та його сумішах з ІПС. Концентрація, моль л⁻¹: ізопрену – 4,16; ПВ – 0,70. Об'ємна частка сивушного масла в суміші розчинників: 1 – 0; 2 – 0,239; 3 – 0,513; 4 – 0,756; 5 – 1

6.1.2. Використання хлорвмісних розчинників. Зважаючи на високу активність хлоралю як активуючої добавки при полімеризації дієнів з ПВ, було зроблено спробу підвищити конверсію ізопрену, використовуючи ряд хлорвмісних розчинників. Раніше (розділ 3.2.4.3) було показано, що хлорвмісні розчинники, які не містять кисню (хлористий метилен, хлороформ, тетрахлорметан, 1,2-дихлоретан), малоефективні в процесі полімеризації ізопрену.

У зв'язку з низькою швидкістю полімеризації у хлорвмісних розчинниках – похідних вуглеводнів у подальшому використанні хлорвмісні спирти: 1,3-дихлор-2-пропанол, етиленхлоргідрин (2-хлоретанол-1), пропіленхлоргідрин (3-хлорпропанол-1, ПХГ), а також епіхлоргідрин. Наявність активованих атомом хлору гідроксильних груп у цих спиртах має сприяти комплексоутворенню з ПВ і, як наслідок, прискореному генеруванню

первинних радикалів. Графіки, наведені на рис. 6.3, свідчать, що це припущення підтверджується.

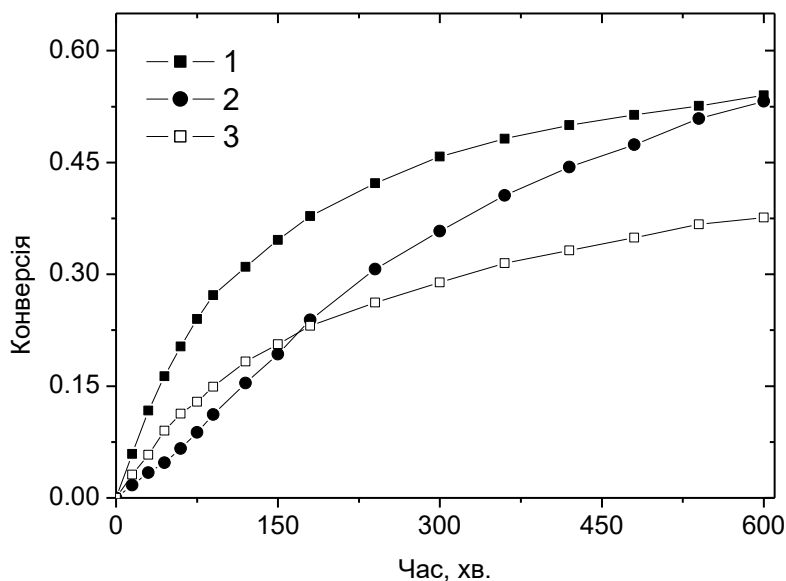


Рис. 6.3. Кінетика полімеризації ізопрену в хлорвмісних спиртах:

1 – 1,3-дихлор-2-пропанол; 2 – епіхлоргідрин; 3 – етиленхлоргідрин

Таблиця 6.1

Полімеризація ізопрену в хлорвмісних розчинниках

Розчинник	Конверсія за 10 год.	Початкова швидкість $V_0 \cdot 10^5, \text{ л моль}^{-1} \text{ с}^{-1}$
1,3-Дихлор-2-пропанол	0,533	34,4
Етиленхлоргідрин	0,317	12,3
Епіхлоргідрин	0,540	9,1
Пропіленхлоргідрин	0,548	21,1

Рис. 6.3 свідчить, що полімеризація в 1,3-дихлор-2-пропанолі відбувається з дуже високою початковою швидкістю, але конверсія за 10 год. наближається до конверсії в епіхлоргідрині. Залежність конверсія - час, яка отримана для процесу з використанням як розчинника епіхлоргідрину, має нетиповий S-подібний вигляд, що вказує на прискорення полімеризації в часі на початковому етапі. Конверсія олігомера в розчині етиленхлоргідрину за цей же час помітно нижча.

Детальніше було досліджено пропіленхлоргідрин. Графіки кінетики

полімеризації ізопрену в сумішах ПХГ і ПС зображені на рис. 6.4, а деякі параметри полімеризації наведені в табл. 6.2.

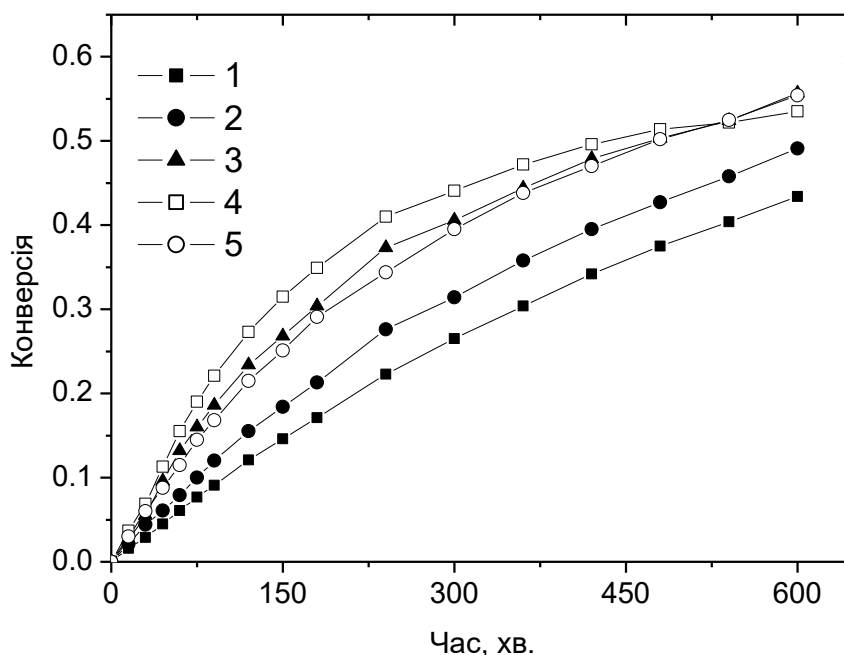


Рис. 6.4. Кінетика полімеризації ізопрену в сумішах пропіленхлоргідрину та ПС. Вміст ПХГ, об'ємна частка: 1 – 0; 2 – 25; 3 – 50; 4 – 75; 5 – 100.

Концентрація, моль л⁻¹: ізопрену – 5,00; ПВ – 1,00

Таблиця 6.2

Полімеризація ізопрену в суміші ПС і пропіленхлоргідрину

Об'ємна частка ПХГ	Конверсія за 10 год.	Початкова швидкість $V_0 \cdot 10^5$, л моль ⁻¹ с ⁻¹
0	0,446	8,50
0,17	0,488	10,8
0,24	0,491	11,15
0,50	0,557	17,9
0,70	0,554	16,2
1	0,548	21,1

Рис. 6.5 демонструє, що конверсія мономера в розчині ПХГ за 10 год. перевищує конверсію в ПС більш як на 20 %. Вихід олігомера залежно від співвідношення змішаного розчинника ПС-ПХГ спочатку зростає лінійно, а потім досягає максимуму, який практично дорівнює конверсії в чистому ПХГ вже при його вмісті в суміші 50 об. %.

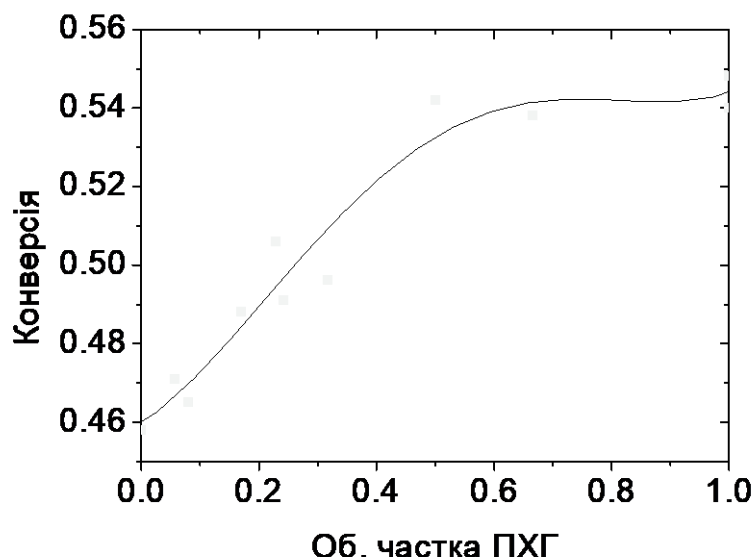


Рис. 6.5. Залежність конверсії ізопрену від об'ємної частки ПХГ у суміші з ІПС

Елементний аналіз олігоізопрену, отриманого в ПХГ, показав наявність хлору у кількості 1,78 %. Молекулярна маса, визначена з характеристичної в'язкості олігомера в бензолі, дорівнює 1020. За формулою

$$f = \frac{\overline{M}_n \bullet \%Cl}{35,45 \bullet 100},$$

де 35,45 – еквівалентна маса хлору, була розрахована середньочислова функціональність за хлором, яка виявилася рівною 0,51.

6.2. Інтенсифікація процесу полімеризації регулюванням складу розчинника. Полімеризація в сумішах ізопропілового спирту з кетонами

Суміш ІПС-ацетон. Кінетика полімеризації ізопрену зображена на рис. 6.6.

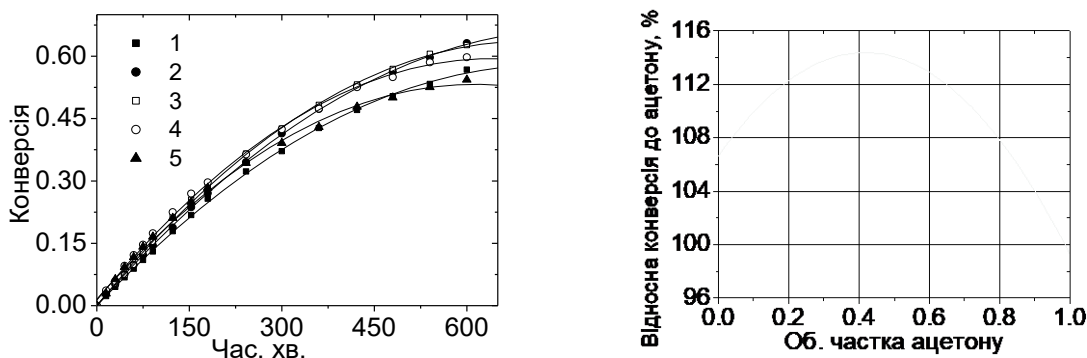


Рис. 6.6. Полімеризація ізопрену в сумішах ацетону та ІПС. Концентрація, моль л⁻¹: ізопрену – 4; ПВ – 1,68. Об'ємна частка ацетону в суміші розчинників:

1 – 0; 2 – 10; 3 – 25; 4 – 50 ; 5 – 100

З кінетичних даних рис. 6.6 убачається, що ацетон як розчинник менш активний за ІПС. Полімеризація в сумішах ацетон-ІПС виявила, що на відміну від сумішей спиртів, де синергізм виходу олігомера помірний, в сумішах ІПС - ацетон ця залежність має більш виражений максимум.

Перевищення конверсії олігомера над адитивним значенням у точці максимуму, що відповідає приблизно 40 об. % ацетону в змішаному розчиннику, становить майже 10%, а в порівнянні з чистим ацетоном – 15%. Цей ефект слід вважати важливим, враховуючи простоту застосованого способу регулювання полімеризації.

Суміш ІПС-циклогексанон. Кінетичні криві для сумішей ІПС - циклогексанон зображені на рис. 6.7.

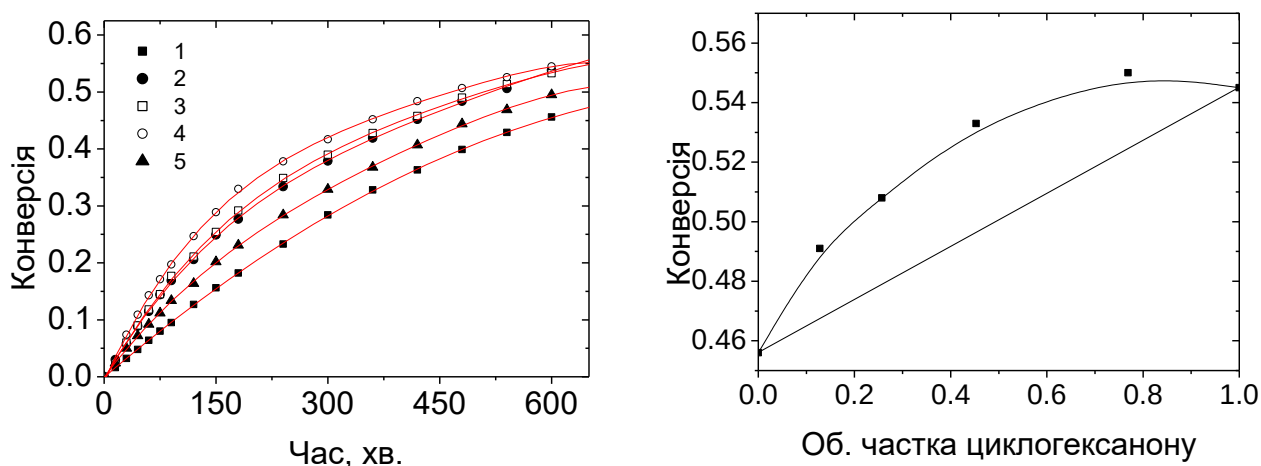


Рис. 6.7. Залежність конверсії ізопрену від складу змішаного розчинника ІПС - циклогексанон. Концентрація, моль л⁻¹: ізопрену – 4; ПВ – 1,68. Об'ємна частка циклогексанону в суміші розчинників: 1 — 0; 2 — 0,125; 3 — 0,25; 4 — 0,50; 5 — 1

Кінетичні характеристики полімеризації ізопрену в сумішах ІПС і циклогексанону наведені в табл. 6.7.

У сумішах ІПС-циклогексанон також спостерігається чітко виражений синергізм конверсії ізопрену: у точці максимуму при 80 об. % циклогексанону вихід зростає майже на 27 % у порівнянні з чистим ІПС. Початкова швидкість також зростає більш як у 2 рази.

Полімеризація ізопрену в сумішах ІПС і циклогексанону

Об'ємна частка циклогексанону	Конверсія за 10 год., частка	Початкова швидкість $V_0 \cdot 10^5$, л моль ⁻¹ с ⁻¹
0	0,430	8,89
0,125	0,495	13,8
0,250	0,508	14,7
0,454	0,533	16,7
1,00	0,545	20,1

6.3. Полімеризація ізопрену, ініційована сумішшю ініціаторів

Суміші ініціаторів іноді використовують для ініціювання радикальної полімеризації з метою інтенсифікації процесу перетворення мономера [295]. Синергізм дії ініціаторів у сумішах часто спричиняється тим, що ініціатор, який розкладається активніше, значною мірою атакує більш стійкий ініціатор, радикали якого потім взаємодіють з мономером.

Кінетика полімеризації ізопрену в розчині ІПС, ініційованої сумішшю ПВ і гіперізу (ГПК), зображена на рис. 6.8, а результати наведені в табл. 6.4.

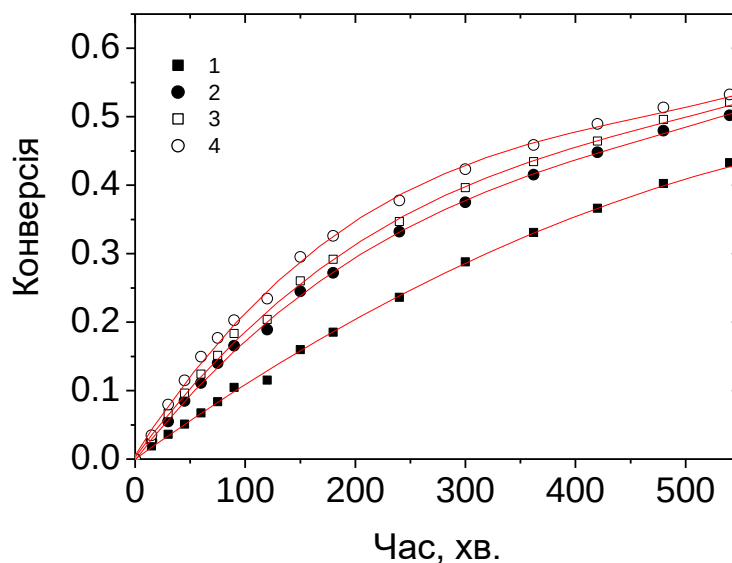


Рис. 6.8. Залежність конверсії ізопрену від складу змішаного ініціатора ПВ-ГПК в ІПС. Масова частка ГПК в суміші: 1—0; 2—0,295; 3—0,647; 4—1.

Концентрація, моль л⁻¹: ізопрену — 4; ініціатора (сумарна) — 1,68

У табл. 6.4 наведені умови полімеризації і молекулярні параметри олігодієну, отриманого зі змішаним ініціатором.

Таблиця 6.4

Молекулярні параметри олігоізопрену, отриманого в ізопропіловому спирті в присутності змішаного ініціатора ПВ- ГПК

Мольна частка гіперізу	Конверсія	Початкова швидкість $V_0 \cdot 10^5$, моль л ⁻¹ с ⁻¹	Мол. маса $\bar{M}_n$	Вміст гідроксильних груп, мас. %	Функціональність $\bar{f}_n$
0	0,449	9,6	2160	1,17	1,49
0,120	0,524	17,3	1980	1,32	1,54
0,295	0,549	16,0	1730	1,65	1,68
0,667	0,559	15,7	1840	1,41	1,53
1	0,577	18,6	2100	1,01	1,25

Як видно з рис. 6.8, вже при мольній частці ГПК 0,3 у суміші ініціаторів конверсія мономера досягає значення, близького до максимального. Відзначимо (табл. 6.4), що функціональність олігомерів не падає нижче 1,5. Це робить їх здатними до тверднення, а в олігомерах, отриманих тільки з одним ГПК, функціональність дорівнює лише 1,25, тобто вони не здатні до тверднення.

6.4. Розрахунок функціональності олігомерів при використанні сумішей ініціаторів. При використанні сумішей ініціаторів практичний інтерес має функціональність олігомерів, отриманих з ініціаторами різної функціональності. Було проведено теоретичний аналіз функціональності олігомерів, отриманих у сумішах ініціаторів, виходячи з імовірності зустрічі радикалів від ініціаторів з різною функціональністю [296].

Як приклад наведено розрахунок функціональності олігомерів при використанні суміші бі- і монофункціональних ініціаторів з мольною часткою α і $(1-\alpha)$ відповідно. Алгоритм розрахунків функціональності визначено у матриці, яка наведена в табл. 6.5.

Таблиця 6.5

**Матриця взаємодій радикалів, отриманих у суміші
бі- і монофункціонального ініціаторів**

Радикали ініціатора з функціональністю	Число радикалів	Ймовірність зустрічі радикалів з функціональністю	
		1	0
		$\alpha + 1$	$1 - \alpha$
1	$\alpha + 1$	$(\alpha + 1)^2$	$1 - \alpha^2$
0	$1 - \alpha$	$1 - \alpha^2$	$(1 - \alpha)^2$

З однієї молекули біфункціонального ініціатора утворюються 2α радикали, кожний з однаковою функціональною групою. З однієї молекули монофункціонального ініціатора утворюються $(1 - \alpha)$ радикалів з одною функціональною групою і стільки ж радикалів без функціональної групи. Загальна кількість радикалів з одною функціональною групою складатиме $2\alpha + (1 - \alpha) = (\alpha + 1)$, а без функціональної групи $(1 - \alpha)$. Імовірність зустрічі радикалів буде визначати кількості бі-, моно- і нефункціональних молекул олігомера в полімеризаційній системі (табл. 6.5).

Кількість біфункціональних молекул пропорційна добутку числа монофункціональних радикалів $(\alpha + 1)(\alpha + 1)$, який знаходиться в клітинці на перетині рядка і стовпця у табл. 6.5, в яких знаходяться монофункціональні радикали. Тільки у цьому випадку утворюються біфункціональні молекули. Кількість нефункціональних молекул дорівнює добутку $(1 - \alpha)(1 - \alpha) = (1 - \alpha)^2$. Вона пропорційна ймовірності зустрічі двох нефункціональних радикалів. Відповідно кількість монофункціональних молекул дорівнює удвоєній величині добутку $(1 - \alpha)(\alpha + 1) = (1 - \alpha)^2$. Частка молекул з функціональністю 2, 1, 0 буде:

$$n_2 = (\alpha + 1)^2 / [(\alpha + 1)^2 + 2(1 - \alpha^2) + (1 - \alpha)^2] = (\alpha + 1)^2 / 4$$

$$n_1 = 2(1 - \alpha^2) / [(\alpha + 1)^2 + 2\alpha(1 - \alpha) + (1 - \alpha)^2] = 2(1 - \alpha^2) / 4$$

$$n_0 = (1 - \alpha)^2 / [(\alpha + 1)^2 + 2(1 - \alpha^2) + (1 - \alpha)^2] = (1 - \alpha)^2 / 4.$$

Середньочислова функціональність молекул олігомерів знаходиться як відношення суми функціональностей всіх молекул до їхнього загального числа:

$$\bar{f}_n = (2n_2 + n_1) / \Sigma n = \alpha + 1. \quad (6.1)$$

При рівних мольних частках бі- і монофункціональних ініціаторів $\alpha = 1 - \alpha = 0,5$ частка молекул олігомера становить: $n_2 = 0,5625$; $n_1 = 0,375$; $n_0 = 0,0625$, а середньочислова функціональність $\bar{f}_n = 1,5$.

Аналогічні розрахунки були проведені для сумішей бі- і нефункціонального та моно- і нефункціонального ініціаторів. Вирази для середньочислової функціональності відповідно мають вигляд:

$$\bar{f}_n = (2n_2 + n_1) / \Sigma n = 2\alpha \quad (6.2)$$

$$\bar{f}_n = (2n_2 + n_1) / \Sigma n = \alpha. \quad (6.3)$$

Були побудовані графічні залежності для кожного вищезазначеного випадку. З номограм (рис. 6.9) можна знайти розрахункову середньочислову функціональність і розподіл молекул олігомерів за функціональністю при деяких співвідношеннях ініціаторів з різною функціональністю (рис. 6.9).



Рис. 6.9. Номограма для визначення частки молекул олігомерів з різною функціональністю при ініціюванні полімеризації сумішами ініціаторів:

а) біфункціонального і монофункціонального; б) біфункціонального і нефункціонального; в) монофункціонального і нефункціонального. Частка молекул олігомерів: 1 – біфункціональних; 2 – монофункціональних; 3 – нефункціональних

Наведені номограми показують, що молекули олігомерів із функціональністю 0, 1 та 2 завжди присутні при використанні сумішей ініціаторів з різною функціональністю. Наявність монофункціональних ініціаторів у сумішах призводить до появи певної кількості нефункціональних молекул. У вулканізатах, отриманих взаємодією функціональних груп олігомера і твердника, нефункціональні молекули виконують роль

внутрішнього пластифікатора і не погіршують значною мірою фізико-механічних властивостей кінцевих еластомерів. У той же час монофункціональні молекули призводять до утворення дефектної вулканізаційної сітки, що непропорційно знижує якість продукту. Проте іноді стоїть завдання покращення подовження зразків композицій за рахунок зменшення їхньої міцності для досягнення оптимального балансу властивостей. Це завдання легко вирішується використанням сумішей олігодієнів з різною функціональністю, отриманих у розчинах первинних і вторинних спиртів [297].

Середньочислова функціональність олігомерів залежно від складу сумішей ініціаторів наведена на номограмі рис. 6.10. Номограма зручна при виборі необхідного складу суміші ініціаторів для отримання потрібної функціональності олігомера.

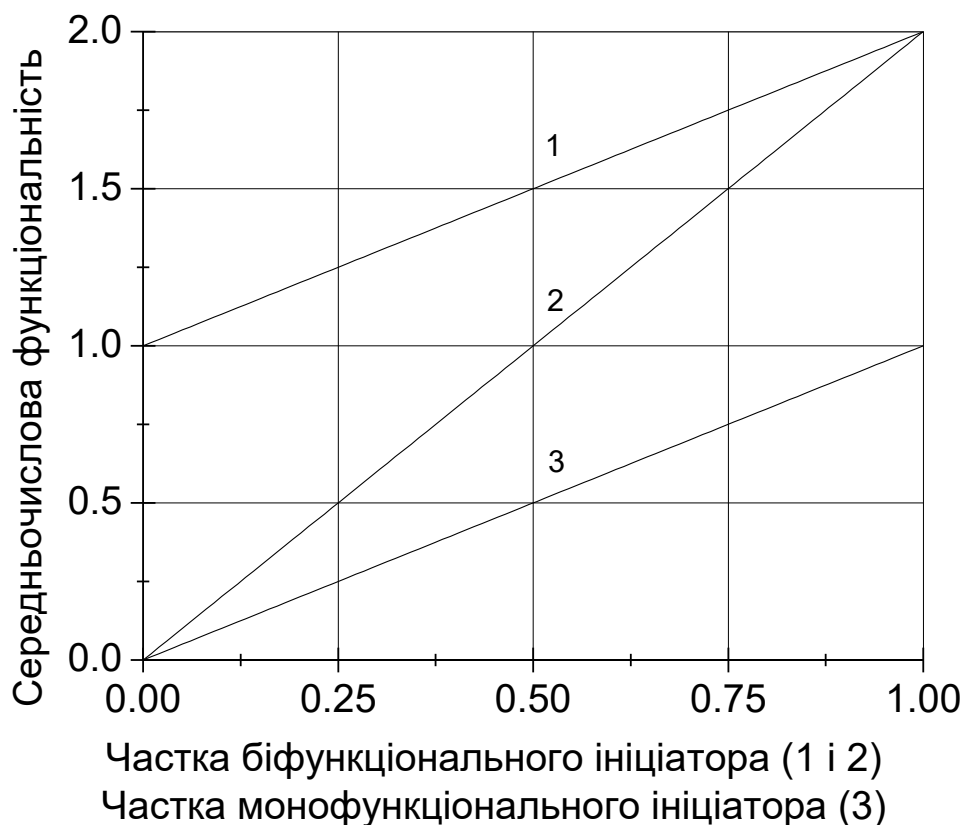


Рис. 6.10. Залежність середньочислової функціональності олігомерів від складу суміші ініціаторів: 1 – бі- і монофункціональний; 2 – бі- і нефункціональний; 3 – моно- і нефункціональний

Наведені вище формули розрахунків функціональності олігомерів при використанні сумішей ініціаторів з різною функціональністю були перевірені на ряді бінарних сумішей радикальних ініціаторів і показали задовільну згоду з експериментом [298].

6.5. Використання активаторів

6.5.1. Хлораль. Альдегід трихлороцтової кислоти (хлораль, 2,2-трихлоретандіол-1,1) CCl_3CHO у водному розчині і навіть у вільному стані [299, с. 525] існує у вигляді гем-діолу (хлоральгідрату), тобто продукту приєднання молекули води (1):



Відомо [93, с. 134], що альдегіди утворюють з ПВ α -оксигідроперокси (2), які розкладаються легше за ПВ. Виходячи з цього факту, хлораль був вибраний як активатор полімеризації дієнів. На відміну від дуже летких низькомолекулярних альдегідів хлоралгідрат є кристалічною речовиною, зручною в користуванні.

Кінетичні дані щодо полімеризації ізопрену з добавкою хлоралю наведені на рис. 6.11 і в табл. 6.8.

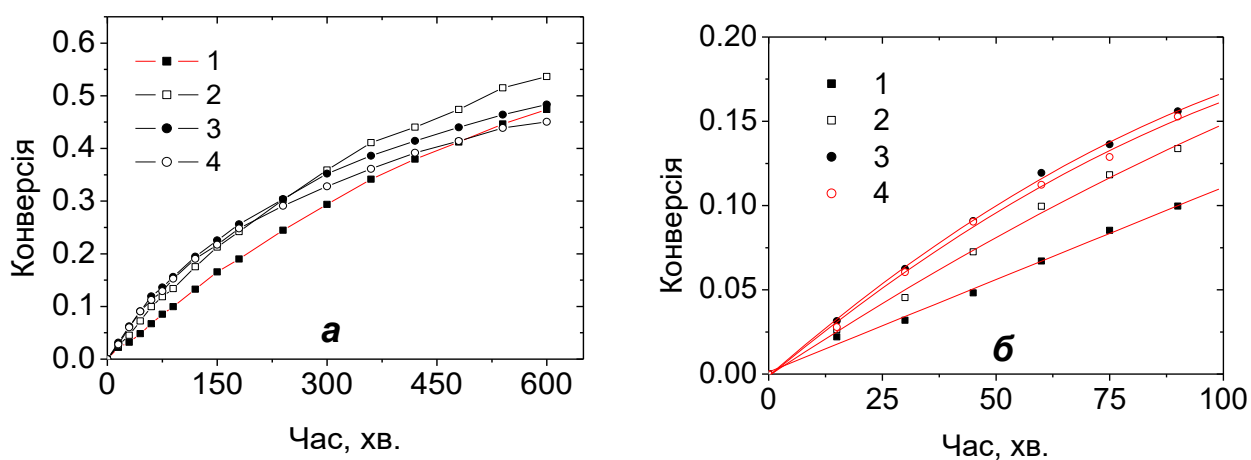


Рис. 6.11. Кінетика полімеризації ізопрену в ППС з добавкою хлоралю, моль/моль ПВ: 1 – 0; 2 – 0,08; 3 – 0,16; 4 – 0,24. Концентрація, моль л^{-1} : ізопрену – 6,06; ПВ – 1,00. Час реакції, хв.: а – 600; б – 90.

Таблиця 6.6

**Конверсія ізопрену і початкові швидкості полімеризації в розчині ПС
у присутності добавок хлоралю. Концентрація ізопрену 6 моль л⁻¹,
відношення [ізопрен]:[ПВ] = 6**

Добавка хлоралю, моль/моль ПВ	Конверсія за 10 год.	Початкова швидкість $V_0 \cdot 10^5$, л моль ⁻¹ с ⁻¹
0	0,452	9,59
0,08	0,550	19,8
0,16	0,482	19,8
0,24	0,454	21,0

Добавка хлоралю у вигляді порошку хлоральгідрату була ефективною у співвідношеннях 0,003-0,7 моль/моль ПВ [300]. Найефективнішою виявилася добавка хлоралю 0,033 моль/моль ПВ, при якій вихід олігоізопрену збільшився на 76 % порівняно з контрольним дослідом без добавки хлоралю і на 29 % з добавкою взятого за прототип бензальдегіду [301]. Початкова швидкість зростає вдвічі, причому її величина практично не залежить від добавки хлоралю. При максимальній добавці хлоралю (табл. 6.6, дослід 4) олігомери виходять забарвленими, що вказує на їхнє окиснення.

6.5.2. Бензойна кислота. Як активатор процесу полімеризації дієнів під дією ПВ також була досліджена бензойна кислота [302]. Графіки кінетики полімеризації ізопрену в ПС з добавкою бензойної кислоти показані на рис. 6.12.

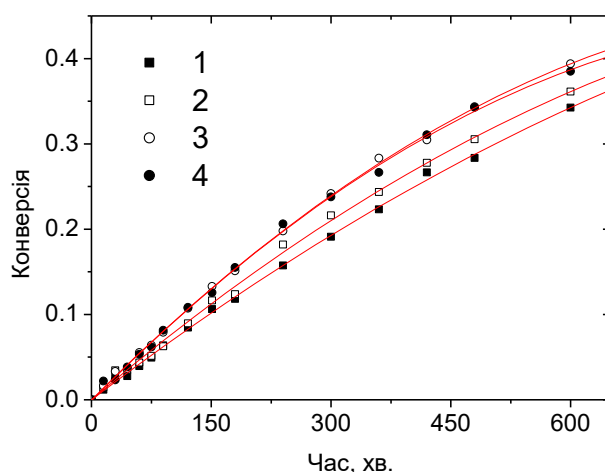


Рис. 6.12. Кінетика полімеризації ізопрену з добавкою бензойної кислоти в ПС. Концентрація, моль л⁻¹: ізопрену – 4,16; ПВ – 1,00. Добавка бензойної кислоти, мг (моль/моль ПВ): 1 – 0 (0); 2 – 20 ($1,638 \cdot 10^{-4}$); 3 – 41 ($3,357 \cdot 10^{-4}$); 4 – 115 ($9,417 \cdot 10^{-4}$)

6.6. Пероксид водню як джерело вільних гідроксильних радикалів для модифікації олігодієнів. Генерування гідроксильних радикалів із ПВ можливе вже при кімнатній температурі і навіть нижче за реакцією Фентона (розділ 1.2.4). У цій реакції іон феруму в нижчому ступені окиснення (закисного) окислюється з утворенням одного гідроксильного радикала із однієї молекули ПВ. Цей радикал є одним з найактивніших окислювачів [13], зокрема, він легко відриває атом гідрогену від різних субстратів з утворенням молекули води. Реакція типу Фентона (Fenton-like) була використана для синтезу гідроксилвмісних олігомерів з нефункціонального олігобутадієну ПБН, отриманого іонно-координаційною полімеризацією з нікелевою каталітичною системою.

Реакція Фентона та подібні їй відбуваються вже при наявності слідових кількостей іонів перехідних металів [97]. Зважаючи на те, що сліди металів як залишки каталізаторів завжди присутні в олігомерах, синтезованих за участі металів або їхніх сполук, ПВ буде взаємодіяти з ними з виділенням кисню оскільки гідроксильні радикали, які утворилися, далі взаємодіють по ланцюговому механізму з ПВ [97]. Рис. 6.13 показує виділення кисню у часі при перемішуванні толуольних розчинів рідких каучуків ПБН і ОРД з водним розчином ПВ.

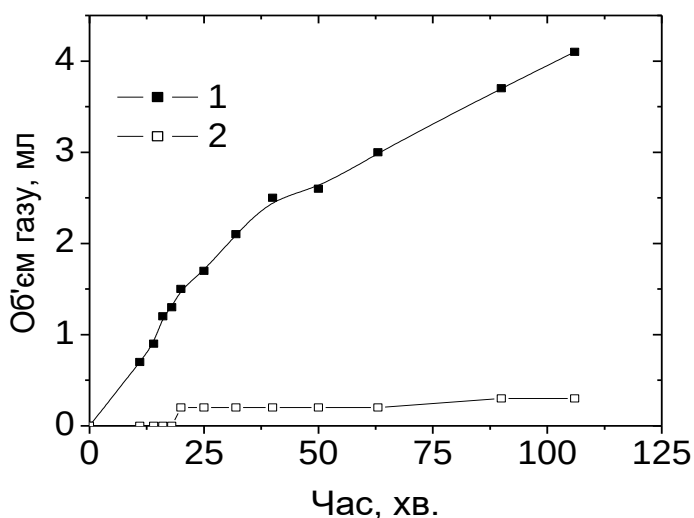


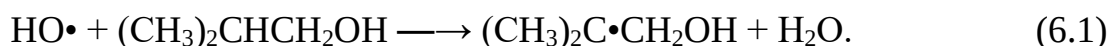
Рис. 6.13. Газовиділення при перемішуванні толуольних розчинів рідких каучуків з водним розчином ПВ: 1 – каучук ПБН; 2 – каучук ОРД

Участь іонів перехідних металів в реакції з ПВ підтверджується виділенням кисню при перемішуванні толуольного розчину каучуків ПБН та ОРД (1 г в 5 мл толуолу) з водним розчином ПВ (концентрація $0,0714 \text{ моль л}^{-1}$) при 70°C . Каучук, отриманий у титановій каталітичній системі, містить домішки металу. Гідроксильний радикал, який утворюється при реакції слідів металу з ПВ, далі реагує з ПВ за ланцюговим механізмом Хабера-Вейсса з виділенням кисню [97]. Каучук ОРД у цих умовах практично інертний до ПВ через відсутність домішок металу.

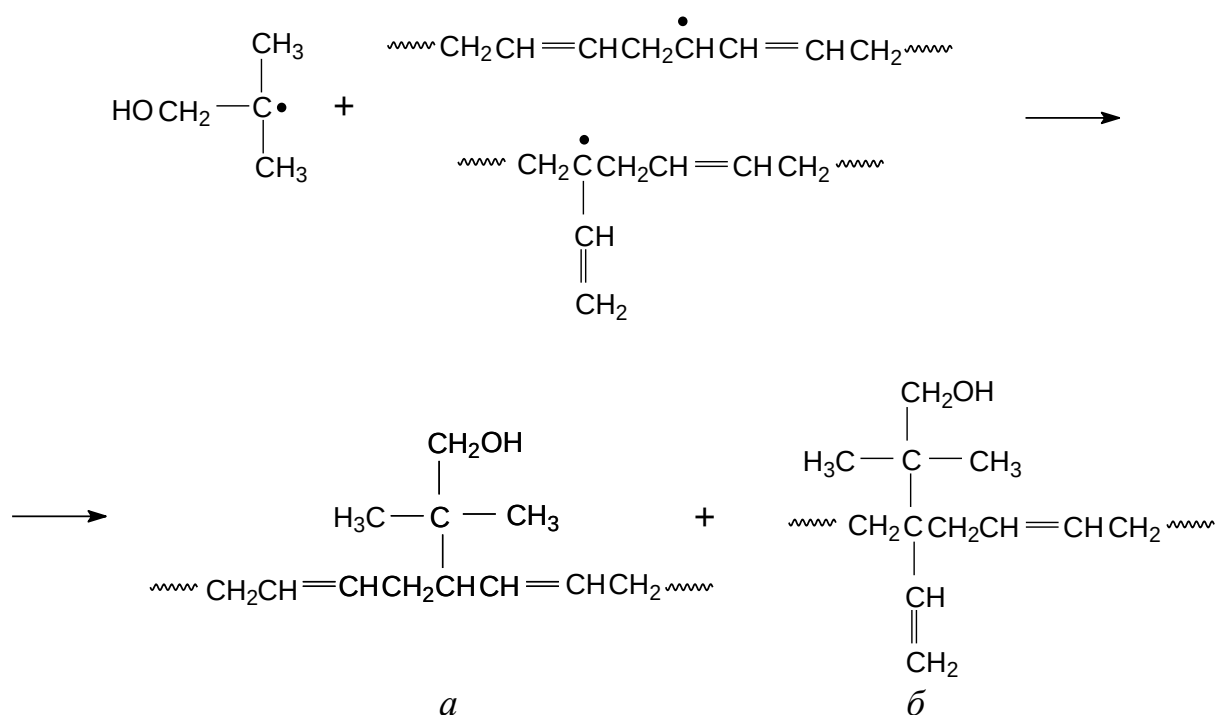
Суть методу гідроксилювання в даному випадку [303] полягає в тому, що гідроксильні радикали, що утворилися по реакції Фентона, атакують молекули олігомера з утворенням на них радикальних центрів. Гідроксильні радикали або приєднуються до подвійного зв'язку олігомера, вводячи в ланцюг малоактивні через стеричні обмеження вторинні гідроксильні групи, або відривають атом гідрогену в α -метиленовій групі (табл. 5.7). В обох випадках в олігомері утворюються радикальні центри. Реакція гідроксильних радикалів з ПВ спричиняє його ланцюговий розклад, проте швидкість цієї реакції значно нижча, ніж реакції з подвійними зв'язками олігомерів (табл. 5.9). Для введення гідроксильних груп у зазначені нефункціональні рідкі каучуки модифікація проводилася у присутності субстратів, які поставляють в олігомери гідроксильні групи, бажано первинні. Як субстрати вибрані нижчі аліфатичні спирти. Гідроксильні радикали атакують доданий в систему спирт, який містить слабкий зв'язок С-Н, відриваючи від нього атом гідрогену і утворюючи радикальний центр. При рекомбінації спиртових радикалів з радикальними центрами в олігомері вони входять до складу олігомера, зберігаючи гідроксильну групу.

У розчин рідкого олігобутадієну в толуолі додавали спирт і водний розчин ПВ. При нагріванні та інтенсивному перемішуванні суміші в гетерогенній системі відбувалося гідроксилювання олігомера. Дослідження

показали, що найкращі результати з гідроксилювання нефункціональних олігомерів виявив ізобутиловий спирт. Виходячи з констант швидкостей реакцій гідросильних радикалів з олігомером і спиртом (табл. 5.9), можна припустити, що гідроксильні радикали активно реагують із спиртом, відриваючи від нього ослаблений третинний атом водню і зберігаючи первинну гідроксильну групу:



При приєднанні спиртового радикала до радикального центру олігомера можливі два варіанти структури:



Наявність гідроксильних груп двох типів підтверджена кінетичним ацетилюванням модифікованих олігобутадієнів [303]. Можна припустити, що різна реакційна здатність гідроксильних груп викликана стеричними утрудненнями: гідроксильна група у структурі (а) менш затруднена для взаємодії, ніж у структурі (б).

Реакція модифікації здійснювалася в автоклаві з нержавіючої сталі 12Х18Н9Т, який був попередньо пасивований [95, с. 193]. Мольне відношення компонентів становило ПБН:ПВ:спирт = 1:2:1 (ПБН в молях подвійних зв'язків), що приблизно відповідало об'ємному відношенню компонентів 1:2:1,5. В автоклав завантажували полібутадієн 54 г (60 мл) ПБН у

вигляді 10 %-ного розчину в толуолі (624 мл), а потім при інтенсивному перемішуванні 50 %-ний водний розчин ПВ 136 г (114 мл) та ізобутиловий спирт 74 г (92 мл). Реакційну суміш перемішували при 90-120 °С протягом 4-8 год. Після закінчення реакції вміст автоклава вакуумували з метою видалення толуолу, спирту, води і ПВ. Модифікований (гідроксильований) ПБН аналізували на вміст гідроксильних груп стандартним методом ацетилювання. За результатами ацетилювання і визначення молекулярної маси знаходили середньочислову функціональність по гідроксильних групах. Результати дослідів наведені в табл. 6.7.

Таблиця 6.7

Номер дослідів	Температура, °С	Час, год.	Вміст гідроксильних груп, мас. %	Функціональність
1	90	3,0	1,01	1,19
2	90	4,5	1,71	2,01
3	100	2,0	1,56	1,48
4	110	2,0	1,73	2,03
5	120	7,0	3,46	4,08

Після модифікації вихідна молекулярна маса олігобутадієну (близько 2000) практично не змінювалася. З табл. 6.7 видно, що функціональність олігомера близько 2 досягалася в достатньо м'яких умовах: за 4,5 год при 90 °С або за 2 год. при 110 °С. У більш жорстких умовах функціональність можна підвищити до 4, а при необхідності – і вище.

6.7. Обговорення результатів розділу 6. Висока здатність ПВ до утворення водневих зв'язків як з акцепторами, так і з донорами електронів дозволяє застосовувати широкий ряд речовин для його активації як джерела гідроксильних груп в радикальній полімеризації. В роботі досліджені три способи інтенсифікації процесу полімеризації: заміною розчинника, сумішами

розчинників та ініціаторів, активаторами генерування ініціювальних радикалів.

Вибір розчинника є простим та ефективним способом збільшення виходу олігодієнів. Вище (розділ 3.2, табл. 3.5) було показано, що деякі розчинники (бензиловий спирт, циклогексиловий спирт, аліловий спирт, циклогексанон), сприяють більш високим виходам олігомерів, ніж використання найефективнішого з аліфатичних спиртів *n*-бутилового спирту. Низка фізико-хімічних показників (висока температура кипіння, зміна функціональності олігомерів за гідроксильними групами, наявність інших функціональних груп тощо) призводить до технологічних незручностей, що однак не виключає використання зазначених розчинників при відповідному відпрацюванні технології. Але на практиці зручнішими виявилися інші способи використання розчинників.

Такі розчинники, як ацетон і циклогексанон, утворюють з ПВ гідроперокси *in situ* в полімеризаційній системі. Добавки цих розчинників у розчин ІПС помітно збільшують вихід олігомера. Це відбувається за рахунок меншої міцності зв'язку О-О в гідропероксидах на основі кетонів.

Досить ефективними виявилися технічні продукти – відходи виробництва етилового спирту. Застосування ЕАФ і сивушного масла як розчинників значно підвищило вихід олігоізопрену. Пробне тверднення показало, що властивості ПУ на основі цих олігомерів практично не відрізняються від властивостей матеріалу з використанням олігомера, отриманого в етиловому спирті. Вартість цих розчинників значно нижча за спирт-ректифікат. До того ж вони є відходами, утилізація яких покращує екологічне середовище.

Ефективність зазначених розчинників пояснюється наявністю в їхньому складі домішок, які активують ПВ. У патентній літературі описано позитивний вплив на полімеризацію дієнів домішок різної хімічної природи, в першу чергу альдегідів [301]. Як ЕАФ, так і сивушне масло (розділ 2.3) містять домішки альдегідів, кислот і естерів, які також можуть активувати процес полімеризації під дією ПВ. Треба вважати ЕАФ більш зручною, ніж сивушне масло, за

рахунок нижчої температури кипіння. Вона є передгоном ректифікації етилового спирту, а сивушне масло – фракцією після його відгону.

Аліловий спирт як розчинник може бути затребуваний для отримання олігодієнів із специфічними властивостями. Він має підвищену функціональність і, як уже зазначалося, може слугувати зшиваючим агентом з гідрофобними властивостями, тобто він сумісний з вуглеводневою фазою олігодієнів. За його участю легко підвищити функціональність олігомерів добавками в інший розчинник, тобто кополімеризувати з дієном.

Застосування хлорвмісних розчинників становить більше теоретичний, ніж практичний інтерес з огляду на їхню високу ціну і токсичність. Атом хлору має високу електронегативність, відтягуючи електронну густину з гідроксильної групи, і сприяє тим самим утворенню водневого зв'язку з киснем ПВ. Хлорпохідні метану виявилися неактивними через низьку полярність, тому бажана наявність в їхньому складі інших полярних груп. Експериментально знайдено, що ефективними активаторами виявилися 1,3-дихлор-2-пропанол та епіхлоргідрин [304]. Застосування першого розчинника приводить до граничної конверсії мономера майже 50 %. Графік залежності конверсія-час, отриманий з використанням як розчинника епіхлоргідрину, має нетиповий S-подібний вигляд і вказує на прискорення полімеризації на певному етапі. Можливо це пов'язано з тим, що у процесі полімеризації відбувається гідроліз епоксидної групи з утворенням двох гідроксильних груп, які активують процес подібно аліфатичним спиртам. На відміну від 1,3-дихлор-2-пропанолу конверсія в епіхлоргідрині продовжує зростати і при великій тривалості полімеризації. Низький вихід в етиленхлоргідрині, який мав би активувати ПВ, може бути спричинений з меншою розчинюючою здатністю етиленхлоргідрину по відношенню до олігомера.

На відміну від етиленхлоргідрину введення додаткової метиленової групи в пропіленхлоргідрин значно активує процес полімеризації ізопрену. Це свідчить про важливу роль конформаційного фактору, який сприяє більш

зручній поворотній орієнтації молекул у системі при утворенні комплексу з пониженою енергією розкладу пероксидного зв'язку.

Інший простий спосіб інтенсифікації процесу полімеризації дієнів під дією ПВ – використання сумішей розчинників. Так, суміш ІПС з ацетоном дає чітко виражений синергізм виходу олігомера з максимумом при об'ємному відношенні ІПС:ацетон 60:40. Можливо, у цьому випадку також зростає ймовірність сприятливої орієнтації компонентів. Такий ефект ще більше виражений у суміші ІПС з циклогексаном: вихід олігомера зростає майже на 27 % при об'ємному відношенні компонентів суміші 20:80. Хоч зростання виходу значне, використання циклогексанону незручне через його високу температуру кипіння (155,6 °C), а це утруднює виділення олігомера. Слід відзначити, що у випадку циклогексанону в олігомери входять і карбоксильні групи [199].

Застосування суміші ПВ і ГПК є економічно доцільним, тому що вихід олігомера в еквімолярній суміші цих ініціаторів зростає на 25 % відносно чистого ПВ. Величина функціональності 1,5 для олігоізопрену, як показано в роботі [305], достатня для отримання еластичних матеріалів.

Хлораль є одним з ефективних активаторів розкладу ПВ. У літературі описана активація радикальної полімеризації дієнів під дією ПВ добавками альдегідів. Хлораль є недорогою технологічно зручною добавкою і суттєво підвищує вихід олігомера. Наявність трьох атомів хлору в молекулі хлоралю спричиняє значне відтягування електронів від атома карбону карбонільної групи. Атом карбону стає більш електропозитивним і, отже, більш енергійно взаємодіє з пероксидним зв'язком ПВ [306]. Добавки хлорвмісних спиртів, таких, як, наприклад, 2-хлор-1-пропанол, також прискорюють полімеризацію ізопрену [294] і збільшують вихід завдяки сильному електронегативному впливу атома хлору, сприяючи утворенню комплексу з ПВ.

Як виявилось, ще однією ефективною добавкою є бензойна кислота. Активація полімеризації дієнів неорганічними та органічними кислотами, крім бензойної, описана в літературі. В патентній заявці [307] застосовують значні кількості кислот, що, вірогідно, приводить до утворення надкислот з

пониженою порівняно з ПВ енергією пероксидного зв'язку. Однак добавки бензойної кислоти застосовуються в меншій на порядки кількості. Це свідчить про інший механізм її дії. Відомо [302], що бензойна кислота стабілізує водні розчини ПВ, селективно вловлюючи гідроксильні радикали, які запускають ланцюговий механізм розкладу ПВ. Можливо, у цьому випадку вона вловлює ті гідроксильні радикали, які все ж у незначній кількості утворюються при гомолітичному розкладі самого ПВ без активації іншими агентами. Тоді можна припустити, що молекули бензойної кислоти є пастками для вільних гідроксильних радикалів. Поглиблене вивчення механізму активації ПВ цією добавкою вбачається перспективним.

Фракція продуктів нафтопереробки C_4 , яка містила 47,6 мас.% бутадієну, була заполімеризована під дією ініціаторів радикальної полімеризації, включаючи ПВ [308]. Зважаючи на те, що вихід олігомера був недостатньо високий для практичного використання, в полімеризаційну суміш був доданий н-бутиловий спирт у кількості 30 об. %. При цьому вихід олігомера підвищився до 19,1 % по бутадієну (9,1 % по фракції), що при відповідній оптимізації робить цей процес перспективним для практичного використання.

Нарешті, отримання гідроксилвмісних олігодієнів можливе модифікацією нефункціональних олігодієнів пероксидом водню в присутності спиртів з ослабленою енергією зв'язку атома гідрогену. Реакції передачі ланцюга гідроксильними радикалами на олігомер та спирт приводять до утворення відповідних радикалів та рекомбінації їх з одночасним введенням в олігомер гідроксильних груп.

Отже висока активність ПВ у міжмолекулярних взаємодіях відкриває широкі можливості активування процесу полімеризації дієнів різними агентами, включаючи розчинники. Для підвищення виходу олігоізопрену виявилось ефективним використання відходів виробництва етилового спирту – ефіро-альдегідної (головної) фракції та сивушного масла, які значно підвищують вихід олігомера. При відповідному доопрацюванні ефіро-альдегідна фракція може бути рекомендована як розчинник для промислового

процесу виробництва олігодієнів з кінцевими гідроксильними групами.

РОЗДІЛ 7

СИНТЕЗ ОЛІГОДІЄНІВ З РІЗНИМИ ФУНКЦІОНАЛЬНИМИ ГРУПАМИ. ПРАКТИЧНЕ ВИКОРИСТАННЯ ФУНКЦІОНАЛІЗОВАНИХ ОЛІГОДІЄНІВ

Межі застосування рідких каучуків можуть бути значно розширені за рахунок модифікації, перш за все шляхом введення до їхнього складу різних функціональних груп. Рідка консистенція та низька молекулярна маса РК надають значні переваги для їхньої хімічної обробки, в першу чергу через полімераналогічні перетворення функціональних груп. Найбільші можливості в цьому відношенні мають олігодієни з кінцевими гідроксильними групами. Їх перетворюють у форполімери з кінцевими ізоціанатними групами (макродіізоціанати, МДІ) реакцією уретаноутворення гідроксильних груп з діізоціанатами. Подальшою обробкою форполімерів біфункціональними агентами, які містять гідроксильну та іншу бажану групу, можна ввести в олігомер практично будь-яку нову функціональну групу [6, с. 75]. Ще одним способом введення нових функціональних груп є кополімеризація з мономерами, які містять бажану функціональну групу. Дієни легко кополімеризуються з різними класами мономерів, що полегшує це завдання.

У роботі наведені дослідження щодо синтезу рідких каучуків з різними функціональними групами, а також кополімерних рідких каучуків з кінцевими гідроксильними групами та іншими групами в ланцюзі. Були синтезовані РК з кінцевими ізоціанатними, карбоксильними, епоксидними, третинними амінними групами і четвертинними амонієвими солями. Окрім описаних вище кополімерів дієнів з акрилонітрилом, аліловим спиртом і МЕГ, синтезовано кополімер ізопрену з гліцидилметакрилатом, який вводить в олігомер епоксидні групи. Введення епоксидних груп в основний ланцюг досягнуто при обробці пермурашиною кислотою нефункціональних РК у розчині. Ця кислота утворюється *in situ* з мурашиної кислоти та ПВ. У такому разі в олігомері поряд з епоксидними в ланцюгу можуть знаходитися і гідроксильні групи.

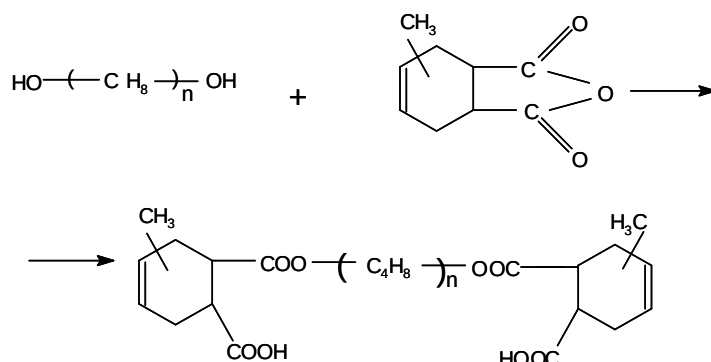
Нижче наводиться опис обох способів: полімераналогічних перетворень олігодієнів з кінцевими гідроксильними групами та кополімеризації з мономерами, що містять крім подвійного зв'язку потрібні функціональні групи. Розроблені пропозиції щодо застосування отриманих функціоналізованих олігомерів у деяких областях практичного використання.

7.1. Олігодієни з кінцевими карбоксильними групами

Реакція карбоксилювання гідроксильних груп ангідридами двоосновних кислот. Олігодієни з кінцевими карбоксильними групами привертають значний інтерес завдяки високій хімічній активності в широкому колі різноманітних реакцій. Вони здатні взаємодіяти з твердниками, включаючи олігомери, які містять гідроксильні, епоксидні, амінні та інші групи. Карбоксильні групи легко утворюють водневі зв'язки або солевидні комплекси, які створюють армуючі вузли в матриці композитів, покращуючи їхні фізико-механічні властивості. Особливо перспективні ці олігомери для модифікації неорганічних наповнювачів [158, 159].

Кінцеві карбоксильні групи можна ввести в олігодієни прямим одностадійним способом ініціювання полімеризації [51] карбоксилвмісними ініціаторами біс-структури, наприклад, 4,4'-азо-біс-(4-ціанвалеріановою кислотою) або полімераналогічними перетвореннями кінцевих гідроксильних груп [6, с. 110]. Перший спосіб обмежений високою вартістю біс-ініціаторів і складністю технології, другий значно простіший. Найзручнішим виявився спосіб ацилювання гідроксильних груп ангідридами двоосновних кислот, які приєднуються по гідроксильній групі без виділення інших продуктів реакції. У цій роботі були використані ізо-метилтетрагідрофталевий (ізо-МТГФА) і фталевий (ФА) ангідриди. Ізо-МТГФА є рідиною при кімнатній температурі, тому йому слід віддати перевагу. Крім того, було синтезовано коолігомер ізопрену з акрилонітрилом з кінцевими карбоксильними групами. Цей олігомер представляє значний інтерес у різних областях використання рідких каучуків, зокрема, як модифікатор і твердник епоксидних смол [309].

Ацилювання ізо-метилтетрагідрофталеvim ангідридом. При взаємодії ангідриду з гідроксильними групами олігодієну відбувається розрив ангідридного кільця і приєднання продукту, що утворився, до кінцевої ланки олігомерної молекули. При цьому утворюється естерна група, безпосередньо приєднана до вуглеводневого ланцюга олігомера, який модифікується. Вона з'єднана з кінцевою карбоксильною групою, яка утворилася при розриві ангідридного циклу через залишок ангідриду:



Реакція синтезу відбувається з використанням каталізатора диметилбензиламіну (ДМБА) [310] вже при кімнатній температурі. Пізніше [311] було показано, що реакція відбувається й без використання каталізатора за рахунок каталізу слідами ізо-метилтетрагідрофталевої кислоти, яка утворюється в ангідриді при його гідролізі (вже при зберіганні), та «вторинних» карбоксильних груп, які входять в олігомер при ацилюванні. Тобто ця реакція є автокаталітичною.

Реакція ацилювання проводилася таким чином. Наважку попередньо висушеного гідроксилвмісного олігоізопрену ОРД (~500 г) вносять у 1-літрову круглодонну колбу, приєднують до роторного випарювача і вакуумують протягом 0,5 год. при 70-80 °С при швидкості обертання 30 об/хв. до повного видалення бульбашок повітря, яке містить водяну пару. Колбу охолоджують, додають розраховану кількість ізо-МТГФА (1 моль ангідриду на 1 екв. гідроксильних груп олігомера), знову приєднують до роторного випарювача і повторно вакуумують. Потім колбу заповнюють сухим азотом і включають нагрівання. Реакційну суміш

перемішують при 90 °С протягом 8 год., відключають нагрівання та охолоджують. Вихід продукту – кількісний. Перебіг реакції ацилювання контролюють ІЧ-спектроскопічним методом на приладі Tensor-37. У задані проміжки часу тонкий шар реакційної маси наносять на призму з NaCl і визначають його поглинання. На рис. 7.1 показані, як приклад, спектри ацилювання ОРД з 2 % каталізатора ДМБА при кімнатній температурі.

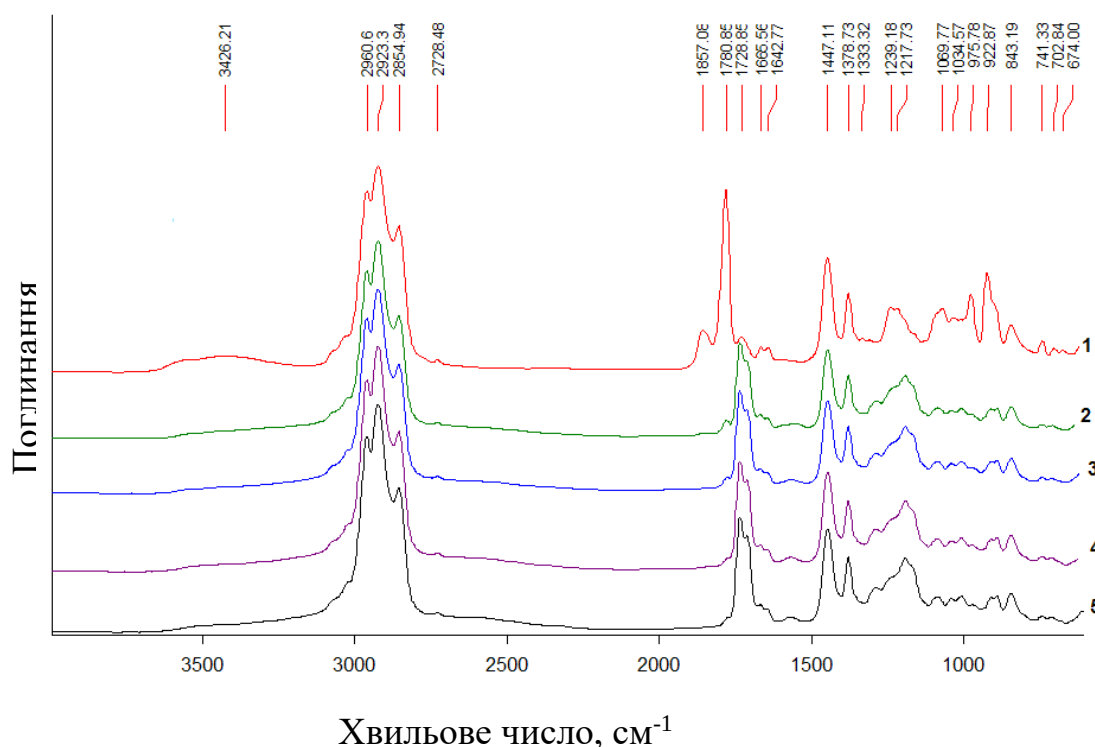


Рис. 7.1. ІЧ-спектри ацилювання ОРД з 2 % каталізатора ДМБА при кімнатній температурі. Час реакції, год.: 1 – вихідна суміш; 2 – 2; 3 – 4; 4 – 6; 5 – 8.

Із спектрів поглинання видно, що з плином часу зникають смуга гідроксильної групи 3500 cm^{-1} в олігодієні і смуги 1780 cm^{-1} і 1857 cm^{-1} в ангідридному циклі. Замість них з'являється смуга 1728 cm^{-1} , яка відповідає карбонільній групі в естерних і карбоксильних групах. У присутності каталізатора спостерігається поява смуги поглинання карбоксилат-іона 1574 cm^{-1} внаслідок утворення комплексу $\text{COO}^- \dots \text{HN}^+$. Зміни відмічені також в області поглинання 1180-1280 cm^{-1} , що відповідають за валентні коливання зв'язку С–О естеру і карбонільної групи. З'являється смуга 1280 cm^{-1} ; дублет 1230 cm^{-1} і 1210 cm^{-1} зміщується до 1184 cm^{-1} , причому праве плече стає інтенсивнішим внаслідок

появи нових зв'язків C–O. Майже зникає слабка смуга при 975 см^{-1} , помітно зменшується пік при 922 см^{-1} , але зростає пік при 843 см^{-1} .

Основні показники синтезованого карбоксилвмісного олігоізопрену:

- молекулярна маса – 2340
- густина – 955 кг/м^3
- динамічна в'язкість при $25\text{ }^\circ\text{C}$ – $55,5\text{ Па}\cdot\text{с}$
- масова частка карбоксильних груп – 3,2 %.

Продукт взаємодії цього каучуку з диіліцидиловим етером дифенілолпропану був використаний як модифікатор при отриманні клейової композиції на основі епоксидної смоли [312]. Модифікатор отримували нагріванням суміші обох компонентів при співвідношенні карбоксильних і епоксидних груп 1:2. при $160\text{ }^\circ\text{C}$ протягом 2 год. при постійному перемішуванні. Модифікатор у кількості 5-30 мас. % значно покращував властивості клейового з'єднання. Особливо помітно змінилася ударна в'язкість: при добавці модифікатора 30 мас. % вона зросла в 2,6 рази.

Ацилювання фталевим ангідридом. Олігодієни з кінцевими карбоксильними групами отримували також естерифікацією рідких каучуків ОРД (мономер бутадієн) і СКДП-Н (кополімер бутадієну і піперилєну фталевим ангідридом при $130\text{ }^\circ\text{C}$ на Дослідному виробництві ІХВС НАН України. Ацилювання проводили в масі нагріванням протягом 3-4 год. до однорідності суміші і досягнення вмісту карбоксильних груп до розрахованого. Синтезований олігомер був використаний як тимчасовий пластифікатор при пресуванні порошків твердих сплавів.

Карбоксилювання кополімеру ізопрену з акрилонітрилом. Цей кополімер обробляли ізо-МТГФА як описано вище (рис. 7.2). ІЧ-спектр кополімеру чітко демонструє наявність як карбоксильних груп (валентне коливання C=O при 1730 см^{-1} ; підйом фону в області $2500\text{-}2800\text{ см}^{-1}$), так і нітрильних груп (гострий пік при 2238 см^{-1}).

Вміст нітрильних груп в кополімері становив 10,0 %, карбоксильних груп 6,08 %.

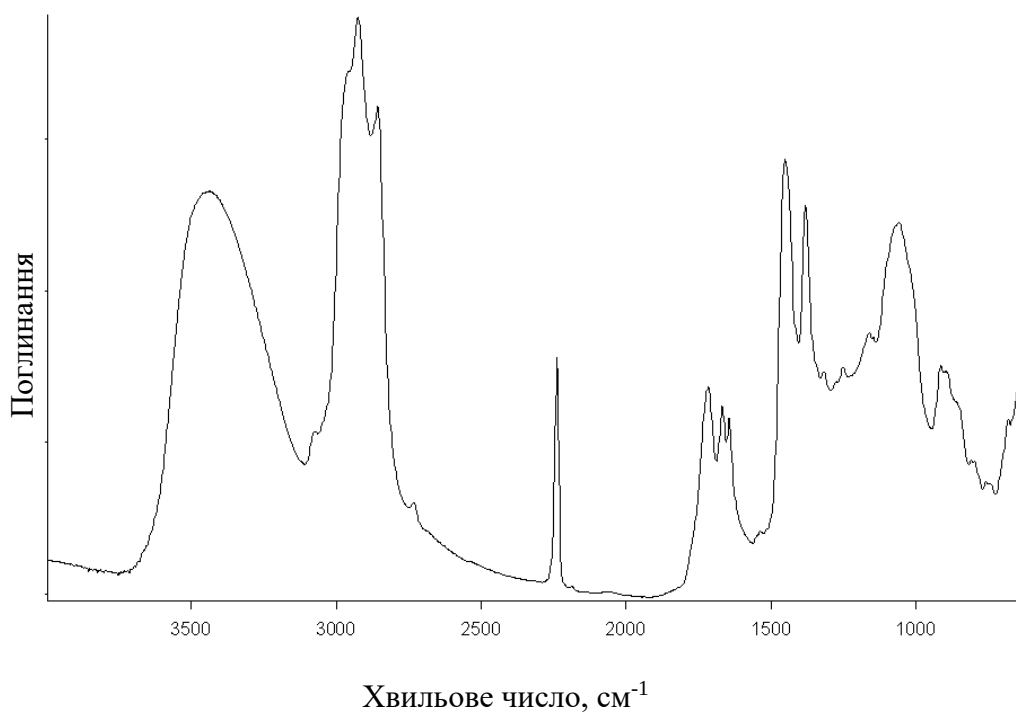


Рис. 7.2. ІЧ-спектр кополімеру ізопрену з акрилонітрилом

Синтезований продукт мав дуже високу в'язкість. На рис. 7.3 показана залежність в'язкості кополімеру від швидкості зсуву. Незважаючи на високу в'язкість ($\eta = 2040$ Па с при $21\text{ }^{\circ}\text{C}$), кополімер був ньютонівською рідиною, тобто в'язкість не залежала від швидкості зсуву.

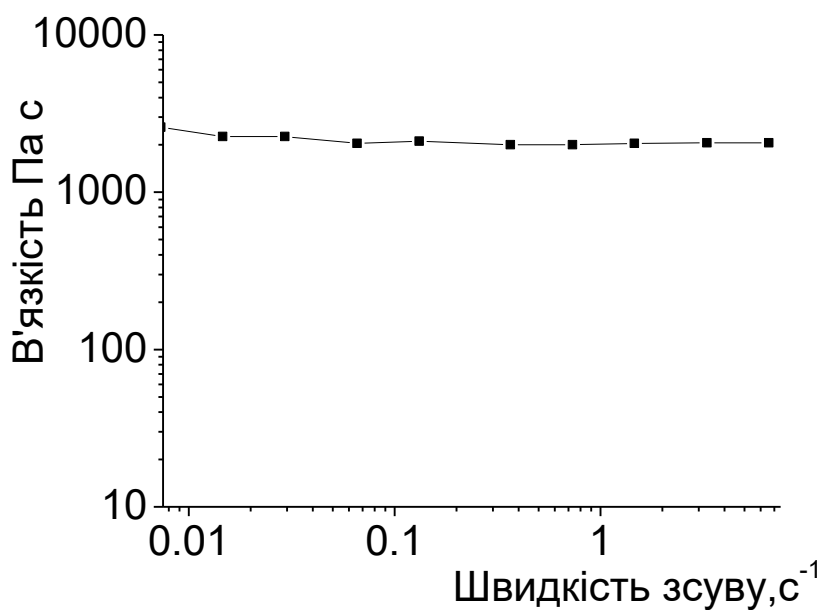


Рис. 7.3. Залежність в'язкості кополімеру ізопрену з НАК від швидкості зсуву

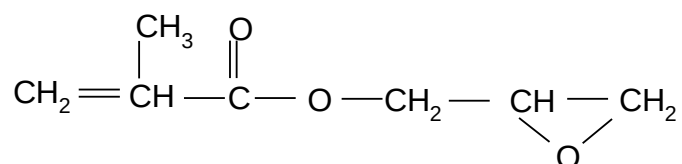
7.2. Олігодієни з епоксидними групами

Епоксидні смоли протягом десятиліть залишаються одними з найбільш затребуваних у промисловості класів олігомерів завдяки їхній консистенції, що робить можливим рідке формування, та комплексу цінних властивостей матеріалів на їхній основі. Це висока міцність, корозійна стійкість, добра адгезія тощо. Такий недолік епоксидних смол як крихкість пробують усунути вже тривалий час модифікацією смол каучуками [313]. Для цієї мети особливо придатними виявилися дієнові рідкі каучуки з кінцевими функціональними групами різної природи [314]. Механізм їхньої дії є вельми складний і залежить як від хімічної взаємодії функціональних груп каучуків з епоксидними групами, так і від сумісності каучуків з епоксидними смолами [314, 315].

Застосуванням ПВ можна також успішно вирішити вартісну проблему введення епоксидних груп в олігодієни. Нижче наведені деякі способи епоксидування олігодієнів ПВ, використані в даній роботі, включаючи його застосування як ініціатора радикальної (ко)полімеризації і хімічного агента-окислювача.

Введення епоксидних груп в олігомери кополімеризацією з епоксидвмісним мономером. Перспективним підходом до вирішення проблеми поліпшення ударної міцності епоксидних смол, як і ряду інших бажаних властивостей, можна вважати використання кополімерів дієнів та епоксидвмісних мономерів, що поєднували б у своєму складі як потрібні функціональні, так і епоксидні групи. Такі кополімери відомі з патентної літератури [316], але їхні властивості недостатньо вивчені.

Для реалізації такої задачі була проведена радикальна кополімеризація ізопрену та відомого епоксидвмісного мономера – гліцидилметакрилату (ГМА). Він належить до класу складних ефірів метакрилової кислоти [317] і має високу реакційну здатність ненасиченого зв'язку.

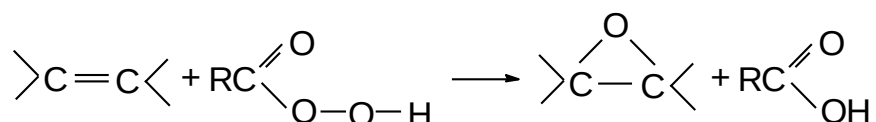
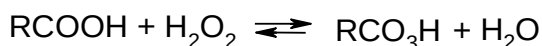


У полімерній хімії відоме застосування ГМА як модифікатора та реагента в ряді процесів. Нарівні з малеїновим ангідридом ГМА часто використовують для компатибілізації полімерів в їхніх сумішах [318] та для зшивання адуктів рідкого полібутадієну з ангідридами кислот [319]. Автори роботи [320] повідомили про використання кополімеру етилен-ГМА для покращення адгезії між частинками вторинної гуми з відпрацьованих шин і пластиковою матрицею лінійного поліетилену низької густини. Полімеризацією MMA в присутності ініціатора АІБН (100:1) з тіогліколевою кислотою (12,85:1; 45,1:1; 150:1) одержані олігомери [321] із ступенем полімеризації 26, 73 та 189. Подальшою обробкою ГМА (140 °С, 6 год.) синтезовані макромономери з конверсією 0,7-1,0. Отже видно, що ГМА є перспективним мономером і може використовуватися для різноманітних цілей завдяки наявності двох функціональних груп – подвійного зв'язку та епоксидної групи.

Синтез кополімеру ГМА з ізопреном. ГМА (продукт фірми Merck із вмістом основної речовини 99%) був використаний без спеціальної підготовки. Ізопрен переганяли безпосередньо перед використанням. Кополімеризацію проводили в автоклаві із нержавіючої сталі за стандартною методикою в розчині н-бутилового спирту [53] при 90 °С протягом 10 год. Склад полімеризаційної системи: ізопрен – 216 мл (147 г, 2,16 моль), ГМА – 34 мл (26,75 г, 0,188 моль), ПВ (34 %-ний, $d=1124,4 \text{ кг/м}^3$) – 50 мл (0,545 моль). Мольні відношення компонентів: ізопрен:ГМА = 11,5; (ізопрен + ГМА):ПВ = 4,3. Вихід продукту становив 137,2 г (79,0 % від сумарної маси мономерів).

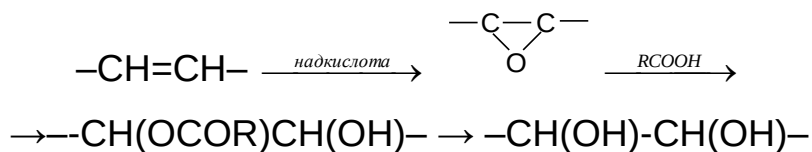
Вміст гідроксильних та епоксидних груп визначали за методикою [322]. Аналіз кополімеру дав такі результати: гідроксильні групи – 5,69 %, епоксидні групи – 4,32 %. Теоретичний вміст епоксидних груп при повному входженні ГМА в кополімер має бути 6,31 % (в перерахунку на реальний вихід кополімеру). Це означає, що $4,32/6,31 = 0,68$, тобто 68 % вихідного ГМА увійшли до складу кополімеру. Однак високий вміст гідроксильних груп може свідчити про те, що частина епоксидних груп гідролізується з утворенням гліколів.

Епоксидування подвійних зв'язків олігодієнів надкислотами. Відома реакція Прилежаєва епоксидування олефінів [323] була використана для введення епоксидних груп в олігодієни. Вона полягає в утворенні нестійких надкислот *in situ* в реакційній системі з ПВ та з органічної кислоти (найчастіше беруть мурашину, оцтову або бензойну кислоту). Загальна схема цієї реакції має вигляд:



Реакція звичайно проводиться в присутності сірчаної кислоти. Використання для створення кислого середовища сильних катіонообмінних смол типу Dowex 50W-X8 [324] або Xenonit SD [325] є експериментально зручнішим.

Слід відзначити, що при дії надкислот у кислому середовищі епоксигрупа доволі легко переходить у моноацильовану похідну. Остання здатна гідролізуватися з утворенням віцинального гліколя. Ці реакції проходять одночасно, їх неможливо розглядати одну окремо від іншої:



Реакція епоксидування надкислотами була використана для функціоналізації нефункціональних РК марок СКДН-Н і ПБН. На рис. 7.4 ІЧ-спектри показують появу в модифікованих олігомерах СКДН-Н смуг епоксидних груп (896 см^{-1}) та гідроксильних груп (1078 см^{-1} , C-O-H коливання, і 3480 см^{-1} , O-H валентні коливання). Естерні групи поглинають при 1724 см^{-1} (C=O валентні коливання) та 1178 см^{-1} (C-O валентні коливання). Отже спектри підтверджують присутність в модифікованому олігомері разом з епоксидними гідроксильних і естерних груп. В деяких випадках наявність гідроксильних груп може виявитися корисною завдяки можливості здійснення реакції уретаноутворення.

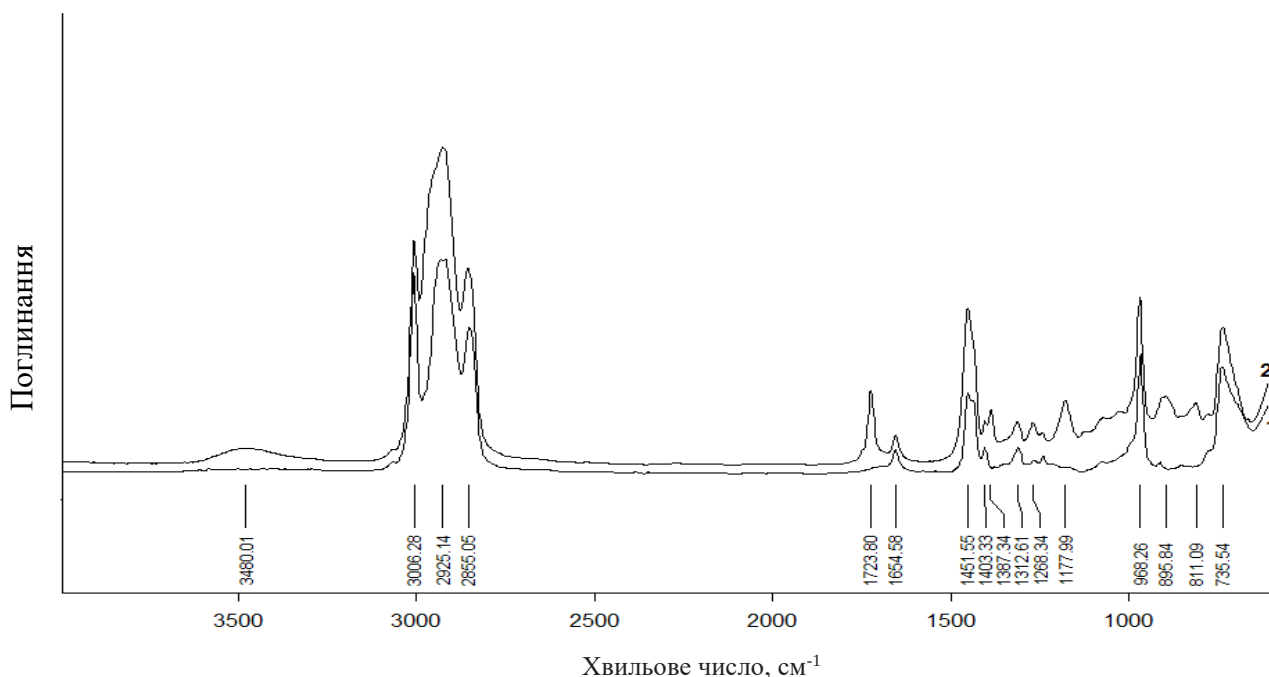
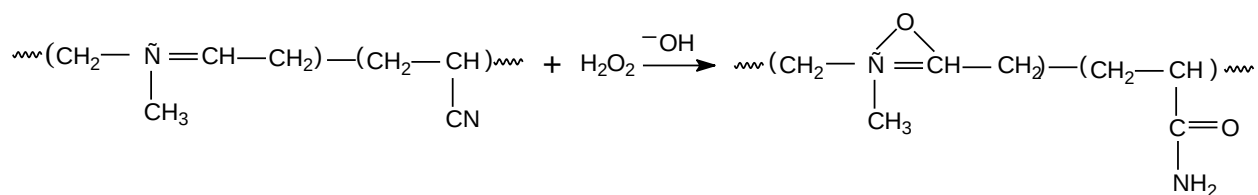


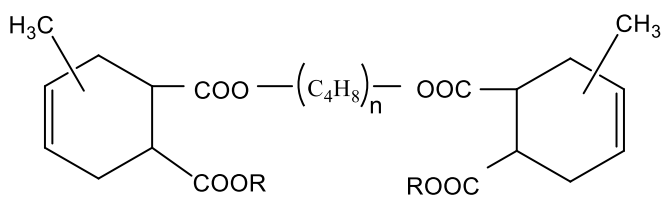
Рис. 7.4. ІЧ-спектри немодифікованого (1) та модифікованого каучуку СКДН-Н (2)

Особливий інтерес представляє епоксидування подвійних зв'язків в присутності нітрильних груп. Перетворення нітрильних груп в амідні під дією ПВ у слаболужному середовищі відоме як реакція Радзишевського [326]. Ця реакція була досліджена Пейном [327] у присутності подвійних зв'язків. Він встановив, що одна молекула ПВ витрачається на перетворення нітрильної групи в амідну, а одночасно подвійний зв'язок олігомера перетворюється в епоксидну групу. Автори [328] вперше застосували цей метод для обробки кополімерів дієнів з акрилонітрилом і назвали цю реакцію реакцією Радзишевського-Пейна. Амідна група дуже активна в міжмолекулярних взаємодіях і може сприяти покращенню властивостей еластомерів. Схема реакції представлена нижче:

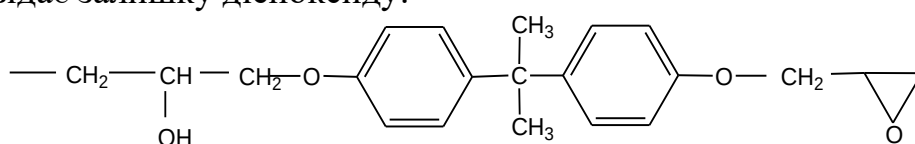


Таким же способом була проведена обробка твердого високомолекулярного кополімеру бутадієну з НАК (Nitriflex NP-2170, вміст НАК 27,8%) і спеціально синтезованого рідкого кополімеру ізопрену з НАК (вміст НАК 21%). Епоксидування проводили 2 год. при 65 °С у суспензії або емульсії каучуку в метанолі при одночасному додаванні 40% -ного ПВ і 0,1 н розчину лугу з такою швидкістю, щоб рН становив 7,1-7,5. Після виділення і сушки отримали 1,3% епоксидних груп у каучуку Nitriflex NP-2170 і 1,7% – у рідкому кополімері ізопрен-акрилонітрил. Слід зазначити, що епоксидні групи можна вводити в гомополімери каучуків, якщо реакція проводиться у присутності нітрилвмісного розчинника, наприклад, ацетонітрилу.

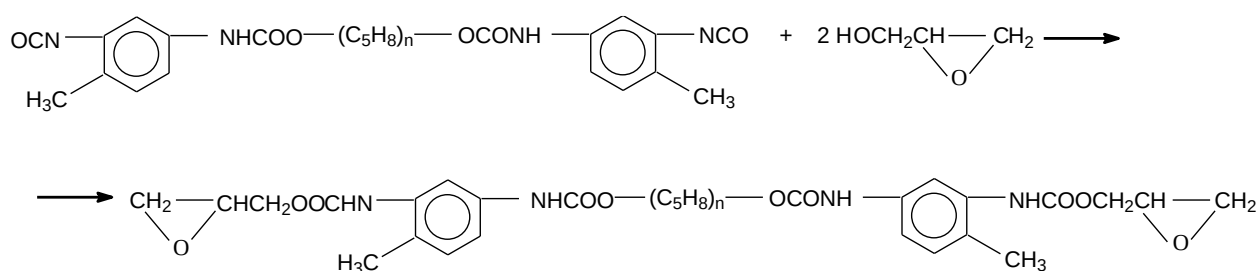
Введення кінцевих епоксидних груп по реакції олігодієнів з кінцевими карбоксильними групами з діепоксидами. Олігодієн з кінцевими карбоксильними групами – продукт ацилювання гідроксильних груп олігодієну з ізо-метилтетрагідрофталевим ангідридом



де R відповідає залишку діепоксиду:



Введення кінцевих епоксидних груп через макродіізоціанат. Нарешті наведемо класичний спосіб введення епоксидних груп в олігодієни через макродіізоціанат обробкою його гліцидолом [329] за схемою:



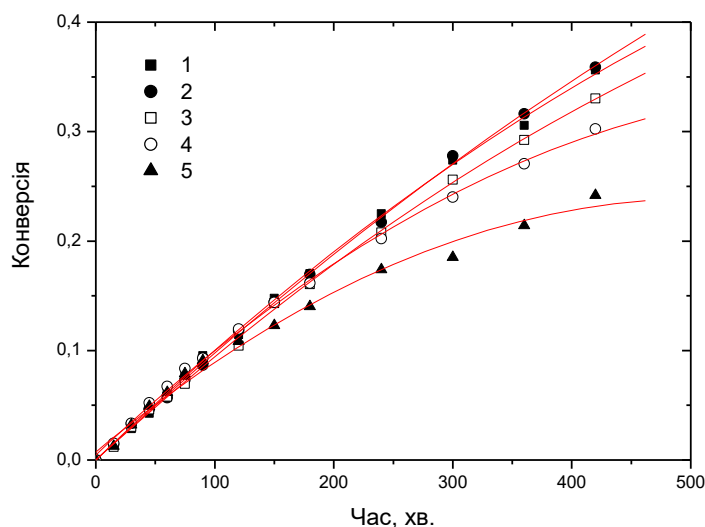


Рис. 7.5 – Кінетика кополімеризації ізопрену з МДАЕ

Мольне відношення МДАЕ/ізопрен: 1 – 0; 2 – 0,05; 3 – 0,1; 4 – 0,24; 5 – 0,48

Деякі характеристики процесу і склад кополімерів наведені у табл. 7.2.

Таблиця 7.2

Початкові швидкості і виходи кополімерів КІМДАЕ

Номер ампули	Початкова швидкість V_0 , л моль ⁻¹ с ⁻¹	Конверсія, % від суми мономерів	Вміст МДАЕ,	
			мас. %	мол. %
1	0,00105	35,6	0	0
2	0,00101	35,9	5,63	2,52
3	0,000993	33,0	3,83	1,70
4	0,00103	30,2	2,23	0,98
5	0,00125	24,2	-	-

Таблиця показує, що початкові швидкості полімеризації майже однакові в усіх дослідах, крім останнього, де V_0 дещо вища. Вихід же продукту зменшується, особливо значно при найбільшій добавці аміну. Можливо це пов'язано з впливом третинних аміногруп на активність ПВ як ініціатора.

Кополімери є дуже в'язкими трохи опалесцентними рідинами. Висока в'язкість, ймовірно, обумовлена наявністю третинного азоту, який може утворювати водневі зв'язки з кінцевими гідроксильними групами олігомера.

ІЧ-спектри кополімерів МДАЕ-ізопрен показані на рис. 7.6.

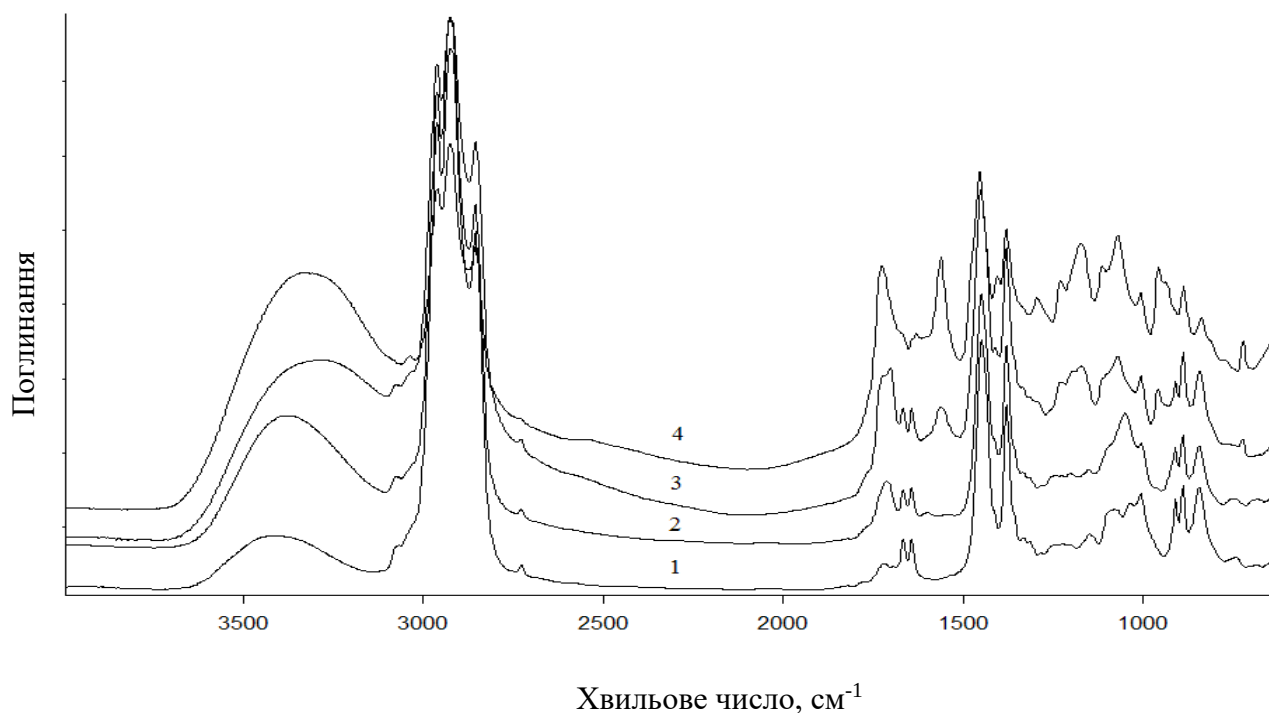


Рис. 7.6. ІЧ-спектри кополімерів ізопрен-МДАЕ

Мольне відношення МДАЕ/ізопрен: 1 – 0; 2 – 0,05; 3- 0,1; 4 – 0,24

На рис. 7.6 спектр 1 демонструє смуги, характерні для олігоізопрену, синтезованого з ПВ. Основні зміни в спектрах кополімерів мають місце в областях поглинання 950-1300, 1600-1750 і в області з максимумом 3300-3400 см^{-1} .

В області 1050-1330 см^{-1} також поглинають естерні групи (С-О валентні симетричні та асиметричні). У випадку, що розглядається, спостерігається зростання поглинання, зв'язане з накладенням коливань аміно- та естерної груп, причому в кополімері з'являються добре виражені піки при 957 та 1171 см^{-1} . Останній, безумовно, належить валентним асиметричним коливанням С-(C=O)-О естерної групи. Сильний пік спостерігається при 1561 см^{-1} . Пік поглинання карбонілу при 1725 см^{-1} , слабо виражений в вихідному олігоізопрені, зростає із збільшенням вмісту аміну МДАЕ в полімеризаційній суміші, що вказує на входження естерної групи аміну в кополімер. Нарешті зсув смуги поглинання гідроксильних груп з 3420 до 3327 см^{-1} і посилення їхньої інтенсивності свідчать про зростання вкладу третинних аміногруп у поглинання у цій області.

Склад кополімеру визначали титруванням аміногруп. Доступні індикатори виявилися непридатними для цієї мети, тому було задіяне потенціометричне титрування зі скляним та хлорсрібним електродами на універсальному іономері ЭВ-78. Калібрування приладу по водних розчинах не відповідає реальним концентраціям іонів у неводних розчинах, тому цей прилад використовували тільки для фіксації зміни потенціалу.

Приблизно 2 г кополімеру розчиняли в 20 мл хлороформу. Для забезпечення провідності додавали 10 мл ІПС. Розчин титрували при перемішуванні на магнітній мішалці 0,1 н розчином НСІ. Точку еквівалентності знаходили по мінімуму диференційної кривої титрування. Криві титрування наведені на рис. 7.7. Масовий вміст аміну розраховували за формулою:

$$\%A_m = \frac{157,21 \cdot N_k V_k}{1000} \cdot \frac{100}{m} = \frac{15,721 N_k V_k}{m},$$

де 157,21 – мольна маса аміну; N_k – концентрація кислоти; V_k – об'єм кислоти на титрування, мл; m – наважка кополімеру, г.

Мольний вміст аміну дорівнює:

$$\%A_m(\text{мол.}) = \frac{\%A_m(\text{мас.})/157,21}{\%A_m(\text{мас.})/157,21 + (100 - \%A_m(\text{мас.}))/68,12} \cdot 100,$$

де 157,21 і 68,12 – молекулярні маси МДАЕ та ізопрену. Звідси знаходиться співвідношення амін:ізопрен: $\%A_m(\text{мол.})/[100 - \%A_m(\text{мол.})]$

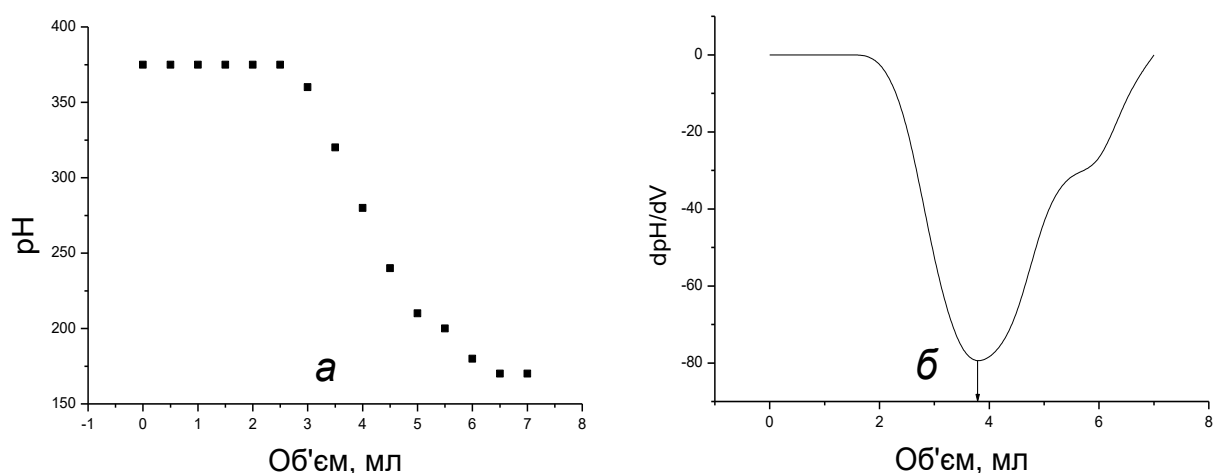
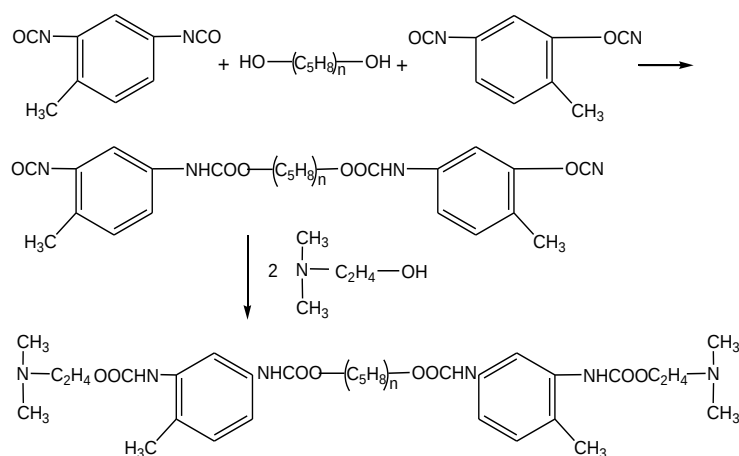


Рис. 7.7. Криві потенціометричного титрування кополімеру КІМДАЕ

а – у координатах рН – об'єм; *б* – диференційна крива

Синтез функціональних олігомерів з кінцевими третинними аміногрупами. Використання як модифікаторів рідких каучуків аніонної полімеризації з кінцевими третинними аміногрупами сприяло підвищенню фізико-механічних властивостей гумопластів [331]. Тому було вирішено синтезувати продукти на основі олігомерів радикальної полімеризації, які б мали кінцеві третинні аміногрупи. Ці групи потім можна легко обробити кислотами або галоїдними алкілами з одержанням ряду четвертинних амонієвих солей з іонним зв'язком, які можуть бути використані, наприклад, для модифікації шаруватих алюмосилікатів при створенні нанопоповнених еластомерів [332].

Введення кінцевих третинних аміногруп в бутадієновий рідкий каучук ОРД з вмістом гідроксильних груп 1,1 % було проведено типовим синтезом через макродіізоціанат за реакцією з ТДІ, який складався з 80 % 2,4-ізомера та 20 % 2,6-ізомера. Схема синтезу показана нижче:

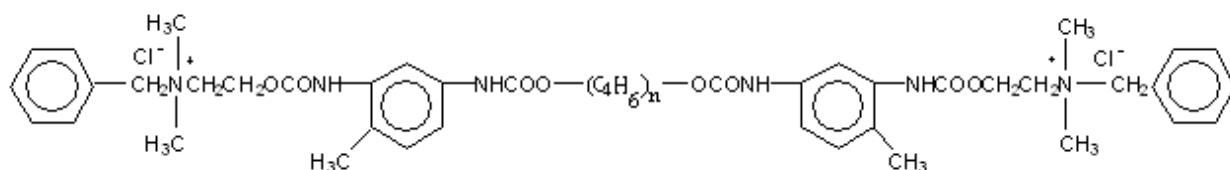


Синтез проводили в колбі роторного випарювача, в якому створили вакуум для видалення вологи, а потім заповнили сухим азотом. Температура синтезу 70 °С. Через 6 год. вміст ізоціанатних груп знизився вдвічі. Після охолодження в колбу додали N,N-диметиламіноетанол (ДАЕ) і поступово почали піднімати температуру. В'язкість швидко зростала, але продукт залишався розчинним у диметилформаміді. Очевидно, третинна аміногрупа активно каталізувала не тільки реакцію уретаноутворення, але й побічні реакції. На цій стадії продукт використали як добавку до гумової крихти.

7.4. Олігодієни – бісчвертинні амонієві солі (ОРД-ЧАС)

Використання рідких каучуків для модифікації гумової крихти добре відоме в промисловості [333, 334]. Розробки у цьому напрямку диктуються як економічними, так і екологічними потребами. Навіть незначна заміна синтетичного або натурального каучуку гумовою крихтою при сьгоднішніх обсягах виробництва шин і гумово-технічних виробів дає велику економію коштів. Різноманітність типів РК, широкі можливості регулювання їхніх властивостей (молекулярна маса, в'язкість, вміст і вид функціональних груп тощо) роблять їхнє використання перспективним [335]. Проте властивості гум, отриманих з використанням модифікованої РК, таким чином, як правило, погіршуються порівняно з немодифікованими зразками, тому дослідження в напрямі модифікації ГК продовжуються.

У цій роботі було синтезовано олігобутадієн з кінцевими чвертинними амонієвими солями. Вихідний олігобутадієн містив 1,11 % кінцевих гідроксильних груп, а молекулярна маса мала значення приблизно 3000. Його обробляли з розрахунку 2 моля ТДІ на 1 моль олігомера, тобто отримували макродіізоціанат (МДІ) з кінцевими ізоціанатними групами. Для цього достатньо було змішати у роторному випарювачі обидва компоненти в масі без каталізатора. Суміш вакуумували, перемішували протягом 1 год. при температурі 20-25 °С і залишали на ніч (приблизно на 20 год.). На ранок вміст ізоціанатних груп був близьким до розрахованого (2,7 %). Далі МДІ обробляли диметиламіноетанолом, вводячи третинні аміногрупи, і кватернізували хлористим бензилом. У результаті отримано бісчвертинну амонієву сіль будови:



Кінцевий продукт мав смолоподібну консистенцію, але зберігав розчинність. Він добре суміщався з ГК.

Кватернізований олігомер ОРД-ЧАС було використано як модифікатор гумової крихти при обробці регенерату в гумових складах різного призначення [336]. Була задіяна фракція ГК розміром 0,8-1,0 мм з металокардних шин виробництва СДП «Завод по переробці зношених шин» зовнішньоторгового підприємства «МАГ» (м. Горішні Плавні Полтавської обл.). Модифіковану ГК використовували як наповнювач у гумовій суміші на основі високомолекулярного каучуку СКМС-30 АРКМ-15.

Склад гумових сумішей з додаванням модифікованої ГК наведений у табл. 7.3.

Таблиця 7.3

Контрольна гумова суміш, наповнена модифікованою гумовою крихтою

Інгредієнти	Добавка, масс. ч., на 100 м. ч. каучуку
Каучук СКМС-30 АРКМ-15	100,0
Сірка	2,5
Сульфенамід Ц	1,7
Білила цинкові	3,0
Ацетонаніл Р	1,4
Масло И-20	17,0
Каолін КРТ	20,0
Каніфоль	1,0
Техкарбон ПЗ30	55,0
Стеарин	2,0
Всього	203,6

Залежність умовної міцності гуми при розтягуванні і відносного подовження від добавки модифікованої ГК показана на рис. 7.8.

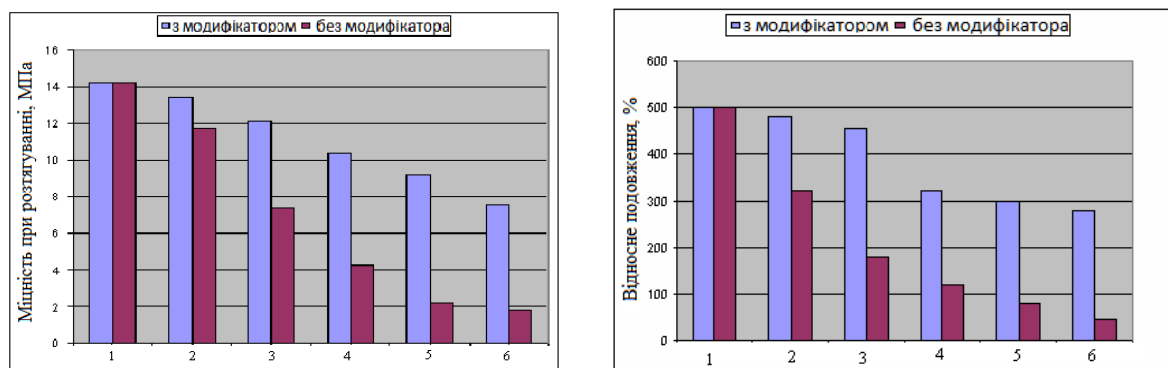


Рис. 7.8. Фізико-механічні властивості гуми, отриманої з використанням модифікатора ОРД-ЧАС. Склад суміші каучук/модифікована ГК, мас. %:
1 – контрольна суміш; 2 – 90/10; 3 – 80/20; 4 – 50/50; 5 – 30/70; 6 – 10/90

З наведених діаграм рис. 7.8 видно, що при додаванні немодифікованої крихти до високомолекулярного каучуку його властивості істотно погіршуються навіть при 10 мас. % крихти. При додаванні 20 мас. % крихти властивості далі погіршуються, і каучук вже не може використовуватися для виробництва гумових виробів. Проте модифікована ГК дозволяє використовувати каучук навіть при добавці 70 мас. % крихти, а добавка 20 мас. % ще дозволяє отримувати якісні гуми для технічних потреб.

Механізм дії таких модифікаторів може бути спричинений явищами іонного обміну зі слідами солей металів на поверхні РК. Отже використання модифікатора з кінцевими четвертинними амонієвими солями може дати значний економічний ефект у гумовій промисловості.

Використання функціоналізованих олігодієнів для створення гумопластів. Сьогодні виник значний інтерес до створення гумопластів, які є композиційними матеріалами на основі сумішей термопластів та еластомерів [337, 338]. Ці продукти важливі ще й тим, що утилізують промислові відходи. Для підвищення міцності та еластичних властивостей композицій гумопластів пропонується обробляти гумову крихту (порошок) різними агентами, які підвищують адгезію термопластичної та еластичної складових. Це, наприклад, малеїмід С, похідні акриламід, нітрозароматичні аміни, галоїдорганосилоксани тощо. З метою покращення якості гумопластів також можуть бути використані добавки ГК і РК.

У роботі [336] для приготування гумопластів брали поліетилен низької густини з використаної поліетиленової плівки у вигляді гранул розміром 4-5 мм і фракцію ГК з металокордних шин розміром 0,8-1,0 мм. Рідкий каучук БРК-А, олігобутадієн з кінцевими третинними аміногрупами, отримано катіонною полімеризацією на Воронізькому заводі синтетичного каучуку. Його молекулярна маса $\bar{M}_w=2960$, $\bar{M}_n=2430$, $\bar{M}_w/\bar{M}_n=1,21$.

Термомеханохімічну модифікацію вторинного поліетилену (ВПЕ) проводили формуванням його композицій з різним вмістом ГК, попередньо змішаної з РК. Модифікація відбувалася в одношнековому екструдері при

заданих температурних режимах (перша зона 140 °С, друга зона 150 °С, головка 170 °С). Екструдат подрібнювали і формували з нього методом пресування зразки для фізико-механічних випробувань при 160 °С і тиску 2,5 МПа з наступним охолодженням до 25 °С. Випробування зразків виконували за ГОСТ 16336-78.

Результати випробувань у вигляді діаграм наведені на рис. 7.9.

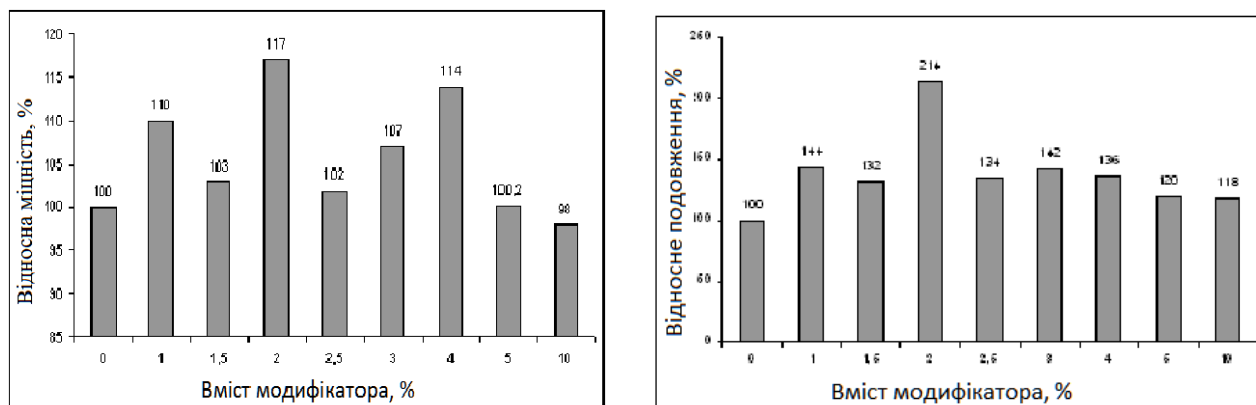


Рис. 7.9. Діаграми фізико-механічних властивостей гумопласта, отриманого з використанням олігобутадієну БРК-А з кінцевими третинними аміногрупами

З рис. 7.9 видно, що модифікація ГК олігобутадієном приводить до підвищення як еластичних, так і міцнісних властивостей гумопласта [331]. Цей факт дозволяє зробити висновок, що саме присутність основних аміногруп спричиняє підвищення адгезії між компонентами гумопласта. Відомо, що поверхня полімерних відходів, як вторинних термопластів, так і РК, містить функціональні групи, в тому числі карбоксильні, карбонільні, гідроксильні [339]. Ці групи з'являються внаслідок значних механохімічних впливів у процесі переробки суміші ВПЕ і РК на повітрі, що призводять до протікання процесів деструкції та окиснення. Очевидно третинні аміногрупи модифікатора взаємодіють з оксигенвмісними групами на поверхні обох компонентів по водневому зв'язку або з утворенням солей. Оптимальна добавка до гумопласту 2 мас. % рідкого олігобутадієну підвищила міцність зразка на 17 %, а відносне подовження – на 114 %.

7.5. Полімерні композиції з використанням природних органо-мінеральних наповнювачів. Тенденції сьогодення у матеріалознавстві характеризуються підвищеною увагою до створення гібридних композитів, в тому числі з органічної та неорганічної складових. Перспективними вважаються природний органо-мінеральний наповнювач шунгіт і близькі до нього за складом кареліт і таурит [340-342]. Перевагами цих наповнювачів є їхня мозаїчна структура, що дозволяє поєднувати їх з полімерами різної природи. Шунгітовий порошок має ряд суттєвих переваг порівняно з традиційними видами карбону (кокс, графіт, сажа). Цей порошок отримують без складних енергоємних, екологічно брудних хімічних та термічних технологій порівняно з коксом та сажею. Простота процесу підготовки порід промислового використання обумовлює рентабельність щодо інших видів карбонової сировини та енергоносіїв. Висока механічна міцність шунгітових порід – є основною причиною міцності композиційних матеріалів, а відсутність пористості в ній – умова високої морозостійкості композитів. Добра сумісність шунгіту з полярними і неполярними полімерами дозволяє отримувати композити з високими ступенями наповнення [342]. Мозаїчна структура поверхні шунгіту, що містить гідрофобні та гідрофільні ділянки, а також можливість зміни поверхневої структури шунгіту хімічною модифікацією відкриває широкі можливості цих матеріалів як наповнювачів полімерів [343].

Основні компоненти шунгіту – некристалічний карбон метастабільної структури і діоксид силіцію (кремнезем). До складу шунгіту входить також ряд оксидів металів. Вміст карбону у породах змінюється від 2 до 98 мас. %.

Хімічний склад шунгітового порошку [342] представлений в табл. 7.4, а характеристика шунгіту наведена в табл. 7.5.

Таблиця 7.4

Хімічний склад шунгітів (мас. %)

SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	S	C	H ₂ O _{крис}
57,0	0,2	4,0	2,5	1,2	0,3	0,2	1,5	1,2	30,0	1,7

Характеристика шунгіту

Показник	Норма за ТУ- 5714-007-12862296-01	Зразок, використаний у роботі
1. Зовнішній вигляд	Тонкодисперсний порошок чорного кольору, без сторонніх домішок	
2. Масова доля карбону, %	25-45	28
3. Масова доля втрат при 105 °С, %, не більше	1,5	1,2
4. Зольність, %	60-75	75
5. Насипна густина, кг/м ³	450-750	600
6. рН водної витяжки	4,5-7,0	6,5
7. Масова доля залишку після просіювання через сито з сіткою, %, не більше 0,14 0,045	відс. 0,05	відс. 0,03
8. Адсорбція дибутилфталату, см ³ /100 г	25-35	28

Для визначення впливу добавок мінеральних наповнювачів зазначеного типу на властивості поліуретанових еластомерів були складені композиції з наповненням шунгітом, карелітом і тауритом. Застосована типова система отримання поліуретану на основі рідкого каучуку, яка отверджувалася діізоціанатом ТДІ. Отверджувач марки Т-80 містив 80 % 2,4-ізомера і 20 % 2,6-ізомера. Рідкий олігобутадієн ОРД одержано полімеризацією бутадієну в розчині ізопропілового спирту з ініціатором пероксидом водню. Молекулярна маса складала близько 2000, функціональність за гідроксильними групами – близько 2, в'язкість при 25 °С – 5,8 Па·с. Для покращення властивостей композиту додавали 1,4-бутандіол як подовжувач ланцюга і гліцерин як зшиваючий агент. Склад композиції базувався на таких еквівалентних відношеннях функціональних груп:

- гідроксилвмісний олігобутадієн ОРД – 1 екв.
- толуїлендіізоціанат Т-80 – 1,6 екв.

- 1,4-бутандіол – 0,5 екв.
- гліцерин – 0,1 екв.
- каталізатор дибутилдилаурінат олова – $5 \cdot 10^{-4}$ моль (до ізоціанатних груп).

Результати випробувань зразків композитів наведені в табл. 7.6.

Таблиця 7.6

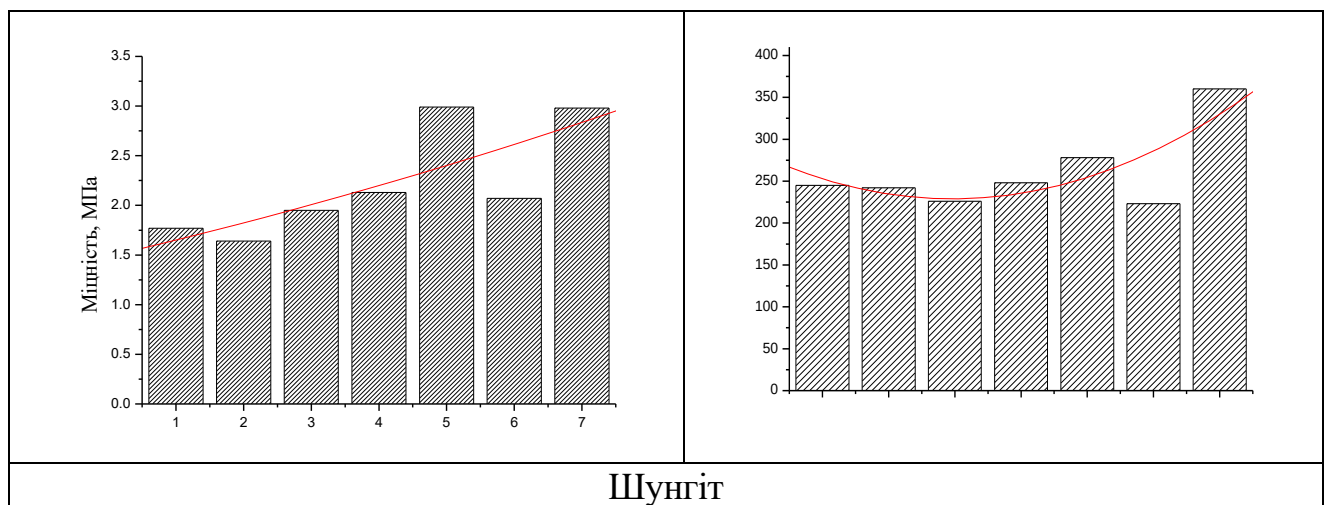
Фізико-механічні властивості еластомерних композитів, наповнених природними мінеральними наповнювачами

Зразок	Добавка наповнювача, мас. ч. на 100 мас. ч. каучуку	Міцність при розриві, МПа	Відносне подовження при розриві, %
Контрольний зразок без наповнювача			
1	0	1,77	245
Шунгіт			
2	0,2	1,64	242
3	0,5	1,95	226
4	2	2,13	248
5	5	2,99	278
6	10	2,67	280
7	20	2,98	360
Кареліт			
8	0,2	1,53	180
9	0,5	2,59	261
10	2	2,41	296
11	5	3,27	401
12	10	3,14	306
Таурит			
13	0,05	1,68	250
14	0,1	2,18	264
15	0,2	4,36	278
16	0,5	3,41	399
17	2	2,38	314
18	5	3,20	303
19	10	2,34	270
20	20	2,26	184

Табл. 7.6 демонструє, що введення шунгіту в кількості 2 мас. ч. (зразок 4) значно підвищує міцність зразків, а відносне подовження знаходиться на рівні контрольного зразка. Подальше збільшення добавки шунгіту приводить до одночасного підвищення міцності і зростання подовження. Суттєве зростання цих показників має місце при наповненні 20 мас. ч. (зразок 7): розривна міцність дорівнює 168 %, відносне подовження – 147 % проти контрольного зразка. При подальшому наповненні (вище 20 мас. ч.) композиція втрачає текучість.

Добавки кареліту в кількості 0,5-10 мас. ч. (зразки 9-12) перевищують показники контрольного зразка, причому максимальне перевищення як за міцністю, так і за подовженням спостерігається при 5 мас. ч. кареліту (зразок 11). При подальшому додаванні кареліту композиція втрачає текучість, а при його вмісті 0,2 мас. ч. має показники нижчі, ніж для матеріалу контрольного зразка. Добавки тауриту ефективні при 0,2-20 мас. ч. (зразки 14-20), а максимальна ефективність має місце при 0,5 мас. ч. Далі композиція втрачає текучість. При добавці тауриту 0,05 мас. ч. (зразок 15) поліуретанова композиція має гірші показники, ніж у контрольному досліді [344].

Отже поліуретанові композиції, наповнені шунгітом в кількості 0,5-20 мас. ч., або карелітом в кількості 0,5-10 мас. ч., або тауритом в кількості 0,05-10 мас. ч. від маси каучуку, ефективні як наповнювачі у вивчених композиціях. Кращі результати досягаються при вмісті 20 мас. ч. шунгіту, 5 мас. ч. кареліту і 0,2 мас. ч. тауриту. Відповідні діаграми наведені на рис. 7.10.



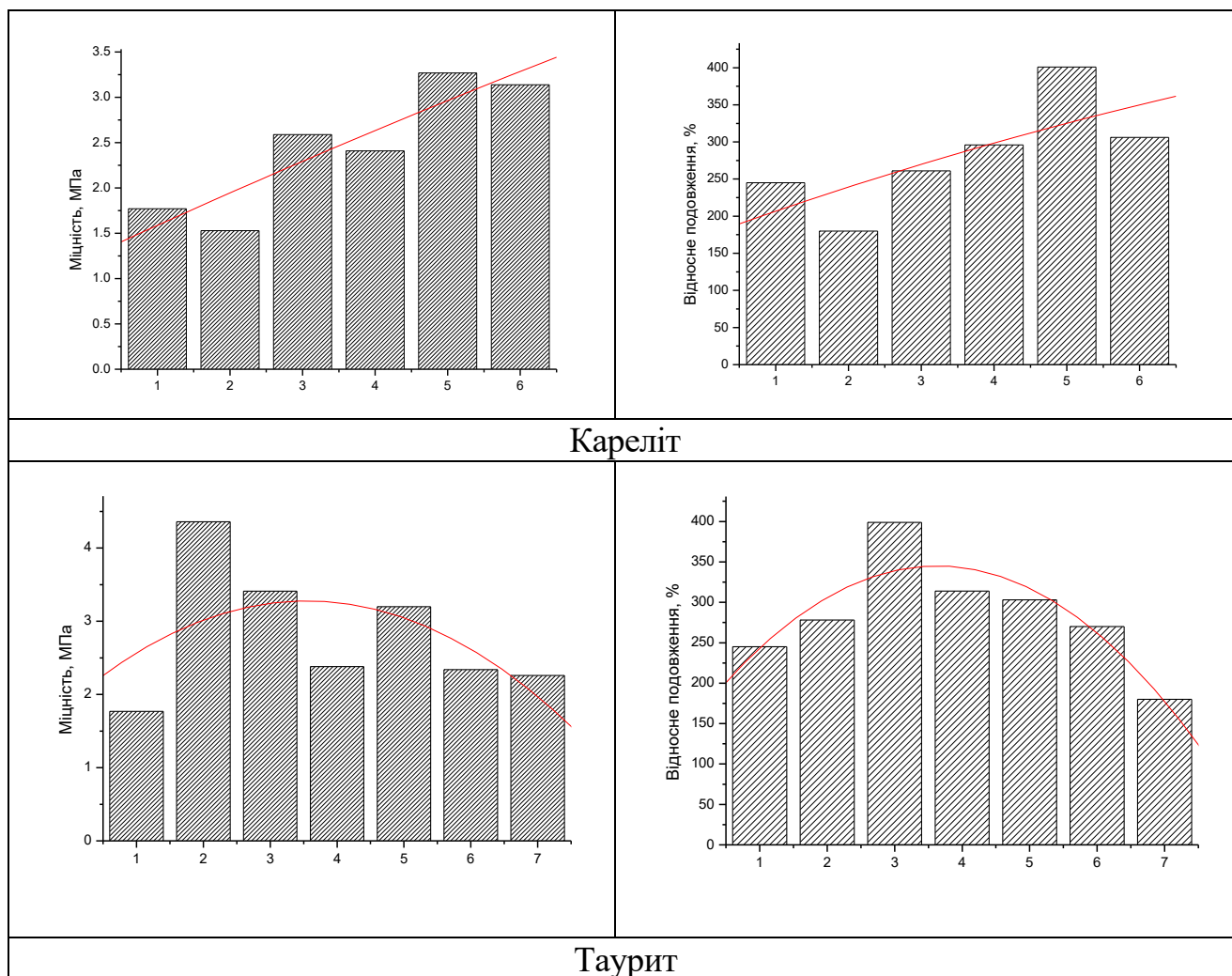
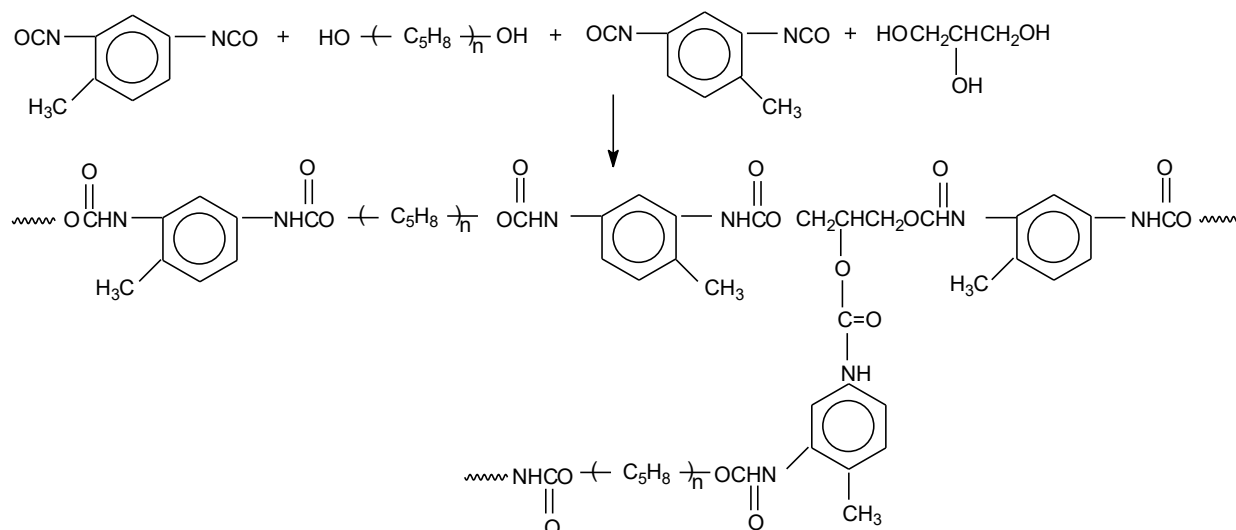


Рис. 7.10. Діаграми міцнісно-деформаційних властивостей поліуретанів, наповнених природними мінеральними наповнювачами (початок на с. 304)

Діаграми на рис. 7.10 свідчать, що наповнювачі суттєво відрізняються між собою щодо впливу на властивості поліуретанових композитів, незважаючи на їхню схожість по структурі і складу. Так, таурит найбільш ефективний вже при мінімальних добавках порядку 0,2 мас. ч., кареліт – при середніх значеннях 5 мас. ч., а шунгіт – при високих. При завданні покращити властивості композиційного матеріалу без значної зміни його складу оптимальним варіантом є використання тауриту. Якщо ж потрібно ввести максимальну кількість наповнювача з метою економії каучуку з одночасним покращенням міцнісно-еластичних властивостей композиту, найбільш доцільною буде добавка шунгіту.

7.6. Олігодієни в композиційних матеріалах з використанням вторинної сировини

Гідроксилвмісні олігодієни ОРД добре суміщаються з наповнювачами різної природи, тому вони придатні як зв'язуюче для різноманітних наповнювачів, включаючи екологічно шкідливі відходи. Композиція [345] включала такі відходи: вторинний поліетилен (ВПЕ), відпрацьоване мінеральне масло (ВММ), біогліцерин. У хімічному відношенні ця композиція є поліуретановою системою, в якій як зв'язуюче використовується олігоізопрен ОРД, як ізоціанатний компонент – толуїлендіізоціанат ТДІ, а для утворення трьохмірної сітки (зшивання) поліуретанових ланцюгів використано біогліцерин:



Як зв'язуюче використаний олігоізопрен ОРД, синтезований в н-бутиловому спирті з ініціатором ПВ. Молекулярна маса становила близько 2000, функціональність за гідроксильними групами близько 3, в'язкість при 25 °С 5,8 Па·с. Гліцерин часто використовується як зшиваючий агент у поліуретанових системах для створення розгалужень за рахунок трьох гідроксильних груп [134]. Проте гліцерин є дефіцитним продуктом. Замість нього було використано відхід виробництва біодизеля (метиловий естер ріпакової олії) [346]. Цей продукт відомий під назвою «біогліцерин» або «чорний гліцерин» [347]. Він містить втричі менше гідроксильних груп (18 %), ніж чистий гліцерин (55,4 %), за рахунок домішок органічної природи, неактивних в реакції уретаноутворення. Відходи біодизеля мали такі властивості:

густина $d = 1085 \text{ кг/м}^3$, в'язкість $7,87 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$ (25°C), рН 7 – 7,5. Встановлено, що біогліцерин є однорідною системою з ньютонівською в'язкістю.

Як ВПЕ використані побутові відходи (пакети, упаковка побутових приладів, обкладинки для книжок та зошитів тощо). Використані ВММ мали в'язкість $0,0686 \text{ Па} \cdot \text{с}$. Розчини ВПЕ у ВММ готували змішуванням обох компонентів. Для цього поліетиленову плівку розрізали на смужки шириною до 2 см, поміщали в заданий об'єм машинного масла і нагрівали при перемішуванні до 80°C протягом 20-30 хв. до повного розчинення поліетилену. Попередньо було встановлено, що таким чином можна одержати однорідні розчини з концентрацією поліетилену до 20 %. Розчини з концентрацією 5 % ВПЕ мали ньютонівську в'язкість.

Насамперед була перевірена сумісність компонентів композиції при кімнатній температурі. Виявилось, що розчини ВПЕ-ВММ всіх концентрацій суміщаються з біогліцерином при співвідношенні: 50-80 % розчину ВПЕ-ВММ і 20-50 % біогліцерину, тобто ці суміші були гомогенними. Розчини ВПЕ-ВММ концентрації 5-15 % суміщалися з олігомерною фазою каучуку (температура $80 \pm 5^\circ\text{C}$, тривалість перемішування 30 хв.). У суміші розчину ВПЕ-ВММ з концентрацією ВПЕ 20 % з рідким каучуком мало місце фазове розшарування. Суміші являли собою прозорі, трохи зеленуваті опалесцюючі рідини, які мають низьку в'язкість. Таким чином встановлено, що системи рідкий каучук – розчин ВПЕ у ВММ – біогліцерин добре суміщаються в широкому інтервалі складів, які використовуються для отримання поліуретанових композицій.

Контрольна композиція мала таке співвідношення компонентів (мас. %):

- | | |
|-------------------------------------|--------|
| • гідроксилвмісний олігоізопрен ОРД | 100 |
| • 2,4- толуїлендіізоціанат | 13,6 |
| • біогліцерин | 0,5-5 |
| • каталізатор ДБДЛО | 0,0005 |
| • наповнювач (ВПЕ + ВММ) | до 15. |

Композиції готували шляхом попереднього змішування олігоізопрену з наповнювачем, біогліцерином та каталізатором. Усі компоненти попередньо

висушували до рівня вологи не більше 0,1 %. Суміш вакуумували при 20 мм рт. ст. протягом 20 хв., після чого додавали ТДІ, ретельно перемішували та знову вакуумували. Рідку композицію виливали у фторопластову форму, отверджували в ексікаторі протягом 3 діб за кімнатної температури, а потім витримували протягом 20 діб для подальших фізико-механічних випробувань.

Склади композицій та фізико-механічні властивості композицій представлені в табл. 7.7.

Таблиця 7.7

Склади композицій та фізико-механічні властивості композицій

Номер зразка	Вміст біогліцерину, мас. ч. на 100 мас. ч. каучуку	Властивості композита	
		міцність при розриві σ_p , МПа	відносне подовження при розриві ϵ_p , %
Композиція з біогліцерином			
1	0,2	0,98	412
2	0,5	2,61	265
3	1	1,89	164
4	2	1,73	154
5	5	1,70	132
6	10	0,72	315
Композиція з добавкою біогліцерину в 5 %-ному розчині ВПЕ - ВММ			
7	0,2	0,35	380
8	0,5	1,92	309
9	1	1,76	277
10	2	1,70	219
11	5	0,95	380
Композиція з добавкою біогліцерину в 10 %-ному розчині ВММ - ВПЕ			
12	0,1	1,22	382
13	0,2	3,08	412
14	0,5	2,18	265
15	0,75	1,81	174
16	10	не твердне	
Композиція з добавкою біогліцерину в 20 %-ному розчині ВПЕ - ВММ			
17	0,2	1,32	385
18	0,5	2,12	336
19	2	1,89	154
20	5	1,73	147
21	10	не твердне	

Порівняння з даними, наведеними в [348] з використанням гліцерину, показує, що при використанні біогліцерину міцність і відносне подовження зразка підвищується, крім крайніх низьких і високих добавок біогліцерину. Оптимальна добавка біогліцерину складає 0,5 мас. ч. на 100 мас. ч. каучуку. Збільшення добавки біогліцерину (зразки 2-5) приводить до деякого зменшення міцності та подовження зразків, проте перевищують дані роботи [348]: $\sigma_p = 1,69$ МПа, $\varepsilon_p = 113$ % .

Добавки біогліцерину у складі розчину ВММ - ВПЕ також ефективні, незважаючи на низьку полярність обох складових розчину, що утруднює міжмолекулярні взаємодії в поліуретанах. При цьому зразки зберігають високе подовження, а при використанні біогліцерину в 10 %-ному розчині ВММ – ВПЕ при вмісті біогліцерину всього 0,2 мас. ч. (зразок 13) як міцність матеріалу, так і його подовження мають задовільні значення.

Були визначені водостійкість композитів згідно з ГОСТ 4.54-79 та їхня атмосферостійкість згідно з ГОСТ 51372-99.

Підсумовуючи, наведені дані показують, що полімерні композиції з використанням біогліцерину як агента розгалуження самостійно або у складі розчину ВПЕ - ВММ в кількості 0,2-5 мас. ч. на 100 мас. ч. каучуку мають задовільні показники для цього класу еластомерів. Вони можуть бути рекомендовані при виготовленні наливних підлог та покрівель.

На підставі отриманих результатів розроблено лабораторний регламент одержання еластичних композицій з використанням біогліцерину.

Практичне використання функціоналізованих олігодієнів. У ході виконання описаних вище досліджень були реалізовані роботи прикладного призначення для рішення окремих технічних задач. Ці розробки пройшли апробацію в промислових умовах і були впроваджені у виробництво. Вони захищені авторськими свідоцтвами СРСР.

7.7. Використання олігодієнів як пластифікаторів при виробництві твердих сплавів. Композиції певного складу у вигляді порошків металів використовуються для виробництва надтвердих матеріалів, які застосовуються в різних областях народного господарства, в першу чергу, для отримання твердих і зносостійких інструментів. Шихту для заготовок формують і спікають при високих температурах. Для збереження форми заготовок застосовують пластифікатори, які вигоряють у процесі спікання. Вони мають відповідати вимогам, які забезпечують потрібну якість готових виробів. Як пластифікатори широко використовуються полімерні матеріали, у тому числі каучуки [349, с. 241]. Однак мають місце труднощі технологічного характеру, пов'язані з тривалістю розчинення високомолекулярних каучуків і фільтрації розчинів. Використання як пластифікаторів 5-10%-них розчинів рідких дієнових каучуків у бензині в кількості 8-15 мас. % від маси композиції, які швидко і легко розчиняються, дозволило не тільки інтенсифікувати процес, але й покращити якість виробів за рахунок зниження пористості та підвищення їхньої міцності на вигин [350]. Характеристики твердих сплавів із застосуванням високомолекулярного синтетичного каучуку та рідкого каучуку ОРД наведені в табл. 7.8.

Таблиця 7.8

Характеристики твердих сплавів, отриманих з використанням як пластифікаторів синтетичного каучуку (СК) і рідкого олігобутадієну ОРД

Склад пластифікатора, мас. %		Межа міцності на вигин, кГ/мм	Пористість виробу, % об.
1	2	2/1	2/1
Твердий сплав ВК-15: СК – 4,0 Парафін – 1,0 Бензин – 95,0	Олігомер ОРД – 9,0 Бензин – 91,0	234/185	0,04/0,1
Твердий сплав ВК-20: СК – 4,0 Парафін – 1,0 Бензин – 95,0	Олігомер ОРД – 9,0 Бензин – 91,0	251/207	0,03/0,2
Твердий сплав Т5К10: СК – 4,0 Парафін – 1,0 Бензин – 95,0	Олігомер ОРД – 9,0 Бензин – 91,0	159/137	0,02/0,2

Рідкий каучук ОРД успішно використано для виготовлення виробів з твердих сплавів на Дослідному виробництві Інституту надтвердих матеріалів АН УРСР, про що є Акт про апробацію способу за а.с. СРСР 1295603 і про відпрацювання технології випуску і випробування у виробничих умовах партії матриць для синтезу алмазів від 6.04.1987 р.

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 [351]. 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. Підвищення міцності зразків на вигин у порівнянні з прототипом, за який взято описаний вище гідроксилвмісний олігомер ОРД, становило 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».

Отже використання рідких каучуків у технології отримання твердих сплавів показало високу ефективність щодо зниження трудомісткості процесу, підвищення міцності на вигин і зменшення пористості виробів.

7.8. Використання олігобутадієнів як компонента абразивної пасти для доведення і притирання металевих поверхонь. В абразивних пастах, що застосовуються при обробці металевих поверхонь, широко використовуються полімери різного типу [352]. З цією метою було випробувано рідкий каучук

ОРД, який легко і швидко розчиняється у мінеральному маслі, що 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% порівню з прототипом без цієї добавки і покращувала технологічні властивості пасти, а саме тривалість зберігання без зміни консистенції [353]. Винахід, захищений авторським свідоцтвом СРСР, впроваджено у 1981 р. на Сизранському ВО «Пластик», Куйбишевська область, РФ [354]. Додавання до складу абразивної пасти гідроксилвмісного каучуку СКДП-Н (2-5 мас. %) підвищило зйом металу і зменшило шорсткість поверхні [355].

7.9. Підготовка вихідних даних для проектування експериментально-виробничого комплексу з виготовлення олігобутадієнів з кінцевими функціональними групами *(Договір № Е-179 від 06.08.2015 р.).*

Автор брав участь у підготовці вихідних даних для проектування експериментально-виробничого комплексу з виготовлення олігобутадієнів з кінцевими функціональними групами [356]. Для цієї мети були використані результати експериментів, що отримані в цій роботі. Нижче наводяться підходи і міркування, які були задіяні при підготовці вихідних даних для проектування.

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

Підстави для вибору ПВ як ініціатора процесу радикальної полімеризації дієнів. Пероксид водню є найпоширенішим ініціатором отримання олігодієнів з кінцевими гідроксильними групами в промисловості [13] завдяки низькій вартості, зручності використання та транспортування. Не

меншою його цінністю є можливість введення в процесі полімеризації кінцевих гідроксильних груп в одну стадію з утворенням телехелатних олігомерів. Нові виробництва гідроксилвмісних олігодієнів у різних країнах базуються саме на цьому процесі.

Особливості використання пероксиду водню як ініціатора в промисловому процесі отримання олігодієнів. Вже тривалий час для технологічних цілей доступний ПВ концентрації 50 мас. %. Ця концентрація вибрана для використання в промисловому процесі як зручна з технологічної точки зору і досить безпечна.

Як ініціатор ПВ дешевший, зручніший і безпечніший за типові ініціатори пероксидного і гідропероксидного типу. Проте треба враховувати, що використання ПВ за певних умов може викликати технологічні складності. Він дуже чутливий до наявності забруднень, особливо іонів перехідних металів вже в мілімольних концентраціях. Реакція розкладу ПВ має ланцюговий характер і може призвести до вибуху [357], особливо в присутності органічних речовин. Вибух може трапитися при недостатньо ретельній пасивації реактора, трубопроводів, іншої апаратури. Однак технологія робіт з використанням ПВ і пасивація обладнання забезпечують високу надійність при дотримуванні всіх норм техніки безпеки.

Процес полімеризації дієнів, що досліджувався, є досить складним, зважаючи на високу хімічну активність ПВ і велику схильність його до комплексоутворення. Механізми цього процесу вивчаються вже багато років, проте ще не всі аспекти їх зрозумілі.

Інша складність процесу використання ПВ полягає в перебігу не тільки побічних реакцій окиснення, а й епоксидування подвійних зв'язків, взаємодії з розчинниками з утворенням гідропероксидів, перкислот тощо [93]. Ці можливості необхідно уважно аналізувати при розгляді взаємодій ПВ у конкретних полімеризаційних системах.

Причини низької ефективності ініціювання полімеризації дієнів пероксидом водню. У процесі полімеризації дієнів встановлено [100, 358], що

ефективність ініціювання ПВ становить лише 0,18-0,20 на відміну від типових ініціаторів пероксидного та азодинітрильного класів, де вона зазвичай дорівнює 0,6-0,7. Низька величина ефективності ініціювання в радикальній полімеризації пояснюється непродуктивним витрачанням первинних радикалів у клітці розчинника, передачею ланцюга на мономер і розчинник, рекомбінацією з іншими радикалами тощо. Проте ці міркування часто носять абстрактний характер, оскільки точне визначення шляхів витрачання радикалів стало зрозумілим тільки в останні роки з появою пасток – стабільних радикалів типу ТЕМРО [48, с. 138]. Знижена ефективність ініціювання ПВ пояснюється значною мірою механізмами ініціювання та обриву ланцюга, які розглянуті в розділі 5. Формальний аналіз процесу показує, що при ініціюванні одна молекула ПВ вводить в олігомер тільки одну гідроксильну групу, а інша гідроксильна група молекули ПВ входить до складу води, яка виділяється при розкладі ініціувального комплексу (рівняння 5.18). Друга кінцева гідроксильна група вводиться фрагментом спирту (рівняння 5.18-5.19). Обрив ланцюга здійснюється передачею ланцюга на молекулу ПВ із включенням до складу олігомера кінцевої гідроксильної групи, а вільний гідроксильний радикал бере участь у реакціях передачі ланцюга з утворенням ще одної молекули води. У підсумку для одержання біфункціонального олігомера витрачаються дві молекули ПВ, а не одна, як це має місце в типових ініціаторах біс-структури, де обидві кінцеві групи вводяться радикалами ініціатора. Такий механізм ініціювання призводить до зниженої ефективності ініціювання ПВ у розчинах спиртів.

Задача використання ПВ як ініціатора значно утруднюється тим, що цей пероксид є сильним окислювачем [13], здатним тою чи іншою мірою взаємодіяти з усіма компонентами полімеризаційної системи. Це призводить до утворення значної кількості продуктів окиснення різної будови з відповідним зниженням ефективності ініціювання. Для одержання олігомерів полімеризацію дієнів проводять при невисокому мольному відношенні концентрації мономера до концентрації ПВ (вивчені відношення від 2,67 до 8). У цьому випадку після

полімеризації залишається значна кількість невикористаного ПВ, приблизно половина від вихідної, яку далі необхідно розкласти для повернення розчинника в цикл.

Підстави для вибору мономера. При розробці технологічного регламенту виробництва олігобутаєну виходили з того, що сьогодні бутадієн в Україні відсутній, а з економічних причин придбання його проблематичне. Тому всі експериментальні роботи виконувалися з використанням ізопрену. З джерела [266, с. 110] відомо, що відносна швидкість радикальної полімеризації бутадієну та ізопрену становить 1,00:1,25. Бутадієновий та ізопреновий рідкі каучуки мають близькі властивості і можуть бути взаємозамінними.

Бутадієн є найпоширенішим дієновим мономером у світовій промисловості синтетичного каучуку, в тому числі рідких каучуків. Це викликано тим, що отримання бутадієну спочатку з етилового спирту, а з розвитком нафтохімічної промисловості – з нафтової сировини економічно було значно вигідніше, ніж виробництво ізопрену. Проте, як відомо, саме ізопрен є хімічним аналогом натурального каучуку, який за комплексом експлуатаційних властивостей все ще залишається кращим за синтетичні аналоги. Тому в свій час були розроблені технології і побудовані виробництва синтетичного поліізопрену. Однак він не зміг витіснити синтетичний полібутадієн, який залишається основним мономером для світового виробництва каучуків та гуми і подальшого їхнього використання в гумотехнічній промисловості, в тому числі для найбільш багатотоннажного виробництва гумових шин. Тому було прийнято висновок про доцільність використання ізопрену в цій роботі. Визнано, що результати, отримані при використанні ізопрену, можуть стати основою для проектування виробництва олігобутадієну з кінцевими функціональними групами з відповідними змінами в технічній документації. Доведено, що хімізм процесу в обох випадках істотно не відрізняється і не приводить до принципових змін в технологічному оформленні процесу полімеризації. Слід також додати, що завдяки більш високій температурі кипіння ізопрен (т. кип. 34,1 °C) зручніший за бутадієн

(т. кип. $-4,5\text{ }^{\circ}\text{C}$). Це стосується і промислового процесу: тиск парів ізопрену значно нижче, ніж бутадієну, що дозволяє використовувати апаратуру, розраховану на менший тиск.

Вибір розчинника. Вище було показано, що спирти є найкращими розчинниками в процесі полімеризації, причому бутилові спирти, зокрема н-бутиловий та ізобутиловий, значно ефективніші за ІПС. Проте з технологічних міркувань вибрано саме ІПС. По-перше, процес з використанням ІПС вже реалізований в промисловості, хоч і при інших умовах, ніж процес, який представлений в даній роботі. Зважаючи на викладене вище, було вирішено використати як розчинник ІПС як найбільш вивчений на цей час. Багато корисних деталей технічного характеру відносно процесу з використанням ІПС можна знайти в патентній літературі. Бутилові спирти можуть виявляти значну специфічність у цьому процесі. Так, було знайдено, що функціональність олігомерів, отриманих в бутилових спиртах [359], значно вища за 2. Збільшення гідрофобного радикала спирту суттєво впливає на механізм ініціювання, тому що змінює природу реакційного середовища і комірки, в якій знаходяться первинні радикали. Крім того, збільшення числа атомів гідрогену в радикалі бутилового спирту може сприяти перебігу реакцій передачі ланцюга [223]. Ця обставина змушує з обережністю ставитися до бутилових спиртів як до розчинників. Знання про їхню роль у полімеризації дієнів поки недостатні для того, щоб рекомендувати їх для промислового використання.

Функціональність за гідроксильними групами як основний критерій якості олігодієнів. Основні властивості рідких дієнових каучуків з кінцевими гідроксильними групами вже добре вивчені. Належна увага приділялася ролі функціональності за гідроксильними групами. Найбільш вживані промислові рідкі каучуки марки Poly-bd компанії Alf Atochem, які синтезують при температурі $120\text{ }^{\circ}\text{C}$, мають середньочислову функціональність 2,2-2,4. Тому виникають труднощі при отриманні з них форполімерів – продуктів взаємодії кінцевих гідроксильних груп олігомерів з діізоціанатами – внаслідок

можливого зашивання реакційної суміші. Як зазначалося вище (табл. 1.2), оптимальною є середньочислова функціональність за гідроксильними групами 2, тобто олігомери мають бути біфункціональними з гідроксильними групами на кінцях молекули. Однак при 120 °С біфункціональні олігомери отримати неможливо через активний перебіг реакцій передачі ланцюга, які призводять до появи надлишкових гідроксильних груп. Цього можна уникнути при значному зниженні температури реакції, однак і при 90-100 °С реакції передачі ланцюга мають місце. Тому оптимальну функціональність 2 і в цьому випадку не можна досягти.

З представлених вище експериментальних результатів випливає, що за певних умов функціональність за первинними гідроксильними групами, близьку до 2, можна отримати при полімеризації дієнів у розчині ІПС. Показано, що завдяки специфічному характеру ініціювання в системі дієн-ПВ-ІПС тільки 50% молекул є біфункціональними за первинними гідроксильними групами, а інші 50% – монофункціональними. Тому середньочислова функціональність отриманих каучуків дорівнює 1,5. Це змушує розглядати молекули таких каучуків як дефектні за функціональністю. Відзначимо, що молекули з такою функціональністю придатні для отримання зшитих сіток еластомрів із задовільними властивостями. Однак дієнові олігомери є вельми чутливими до реакцій передачі ланцюга як гідроксильними радикалами, так і макрорадикалами. Це підвищує функціональність олігомерів вище 2, якщо вони синтезовані в первинних спиртах, і вище 1,5, якщо – у вторинному ІПС. У результаті функціональність за первинними групами в олігомерах, синтезованих у ІПС, зростає і становиться достатньою для ефективного використання в реакції уретаноутворення. В табл. 7.9 наведені порівняльні дані щодо функціональності олігомерів, отриманих у даній роботі, з функціональністю промислових олігобутадієнів Poly-bd.

Порівняння властивостей олігодієнів, синтезованих в ІХВС НАН України (ОРД), і виробництва компанії Elf Atochem (Poly-bd)

Властивості \ Олігодієни	Олігобутадієн ОРД	Олігобутадієн Poly-bd
Температура полімеризації, °С	90-95	115-125
Тиск у полімеризаторі, атм	6-8	25-30
Середньочислова функціональність	2,00 + 0,05	2,2 – 2,4
Температура склування, °С	-75	-75

Підсумовуючи, можна констатувати, що регулюванням балансу між дефектною функціональністю олігодієнів, отриманих в ІПС, і ступенем перебігу реакції передачі ланцюга на олігомер досягається оптимальна функціональність олігодієнів, наближена до 2.

Основні принципи створення технологічного процесу синтезу олігобутадієну з кінцевими гідроксильними групами. Зазначений технологічний процес може бути економічно обґрунтованим тільки при дотриманні низки вимог технологічного та екологічного характеру, а саме:

- повернення в цикл бутадієну, що не вступив у реакцію
- повернення в цикл розчинника
- розклад остаточного ПВ, який виходить з реактора
- повернення в цикл частини промивної води для промивки реакційної маси після реактора (першої промивної води)
- вжиття запобіжних заходів проти виділення кисню в процесах полімеризації і розкладу ПВ.

З урахуванням цих вимог технологічний процес синтезу олігобутадієну передбачає такі основні стадії:

- полімеризація бутадієну в розчині ІПС під дією ПВ при 95 °С протягом 8 год.
- відділення (здування) незадіяного в реакції мономера

- звільнення реактора з подальшим розшаруванням полімеризаційної суміші
- розділення шарів суміші: верхнього, який складається з сирого олігомера, та нижнього, який включає розчинник, воду і остаточний ПВ (водно-спиртово-пероксидна фаза)
- промивка обох шарів суміші водою для видалення незадіяного в реакції ПВ
- стабілізація олігомера і його сушка
- розклад залишків ПВ у промивній воді
- регенерація розчинника ІПС.

Ці операції супроводжуються технологічним контролем параметрів і хімічним аналізом процесу на всіх стадіях.

Наведені стадії процесу синтезу апробовані на лабораторному рівні. Розроблено і затверджено Лабораторний технологічний регламент синтезу дієнового каучуку з гідроксильними групами (2016 р.), на основі якого розроблена Технологічна схема цеху виробництва олігобутадієну з кінцевими гідроксильними групами.

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 кисню 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 ініціувальної 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 кожную 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 не вигідні. Пряма реакція ПВ з мономером також не вигідна. Єдиною реакцією з негативною ентальпією є узгоджений розпад потрійного комплексу [бутадієн $\cdots$ ініціатор $\cdots$ ІПС] по двох зв'язках з утворенням двох гідроксилвмісних радикалів і молекули води.

5. Квантово-хімічний розрахунок розпаду комплексів [бутадієн $\cdots$ ПВ $\cdots$ ІПС] і [ізопрен $\cdots$ ПВ $\cdots$ ІПС] підтвердив запропоновану нову схему радикальної полімеризації дієнів. Проте атом гідрогену, який утворює водневий зв'язок з киснем ПВ, знаходиться в гідроксильній групі спирту. Після розпаду комплексу (або в процесі його розпаду) алкоксильний радикал спирту перегрупується 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'язуче 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 ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. *Schmidt B.V.K.J.* Trends in Polymers 2017/2018: Polymer Synthesis. Polymers. 2020: **12**, no. 1: 39.
2. *Stepito P., Horie K., Kitayama T., Abe A.* Mission and challenges of polymer science and technology. Pure App. Chem. 2003. **75**, no. 10: 1359-1369.
3. *Beginn U., Keul H., Klee D., Moeller M., Mourran A., Peter K., Weichold O.* Macromolecular Chemistry. Rewiev. Nachrichten aus der Chemie. 2004. **52**, no. 3: 1234-1242.
4. *Xu W., Ledin P.A., Shevchenko V.V., Tsukruk V.* Architecture, Assembly, and Emerging Applications of Branched Functional Polyelectrolytes and Poly(ionic liquid)s. ACS Appl. Mater. Interfaces. 2015. **7**: 12570-12596.
5. Каучук и резина. Наука и технология. Ред. Дж. Марк, Б. Эрман, Ф. Эйрич. Долгопрудный: Изд. Дом «Интеллект», 2011: 767.
6. *Могилевич М.М., Туров Б.С., Морозов Ю.Л., Уставщиков Б.Ф.* Жидкие углеводородные каучуки. М.: Химия, 1983:200.
7. *Грищенко В.К., Бойко В.П.* Жидкие каучуки – актуальность, перспективы производства. Хім. пром. України. 2004. № 4: 11-16.
8. *Zheng Na, Jie Suyan, Li Bogeng.* Synthesis, Chemical Modifications and Applications of Hydroxyl-Terminated Polybutadiene. Progr. in Chem. 2016. **28**, no. 5: 665-672.
9. *Krishnan P. Santhana G., Ayyaswamy K., Nayak S.K.* Hydroxy Terminated Polybutadiene: Chemical Modifications and Applications. J. Macromol. Sci. Part A – Pure Appl. Chem. 2013. **50**, no. 1: 128-138.
10. *Ajaz A.G.* Telechelic Hydroxyl-Terminated Polybutadiene Telechelic Polymer (HTPB): Binder for Solid Rocket Propellants. Rubber Chem. Technol. 1995. **68**, no. 3: 481-506.
11. *Tianze Cheng.* Review of novel energetic polymers and binders – high energy propellant ingredients for the new space race. Designed Monomers and Polymers. 2019. **22**, no. 1: 54–65.

12. *Rufino S.C., Gilson da Silva, Koshun Iha.* An Overview of the Technological Progress in Propellants Using Hydroxyl-Terminated Polybutadiene as Binder During 2002-2012. *J. Aerosp. Technol. Manag.* 2013. **5**, no. 3: 267-278.
13. *Бойко В.П., Грищенко В.К.* Пероксид водорода в химии каучука. *Хім. пром. України.* 2011. № 4: 11-16.
14. *Третьяков В.Ф., Талышевский Р.М., Илолов А.М., Максимов А.Л., Хаджиев Н.* Квантово-химический и термодинамический анализ энергетических характеристик основных реакций и инициатора пероксида водорода при превращении этанола в дивинил на катализаторе $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ Иницированное превращение этанола в дивинил по реакции Лебедева. *Нефтехимия.* 2014. **54**, № 3: 195-206.
15. *Межиковский М., Аринштейн А.Э., Дебердеев З.Я.* Олигомерное состояние вещества. М.: Наука, 2005: 252.
16. *Nemoto M., Odani H., Kurata M.* Shear Creep Studies of Narrow-Distribution Poly(cis-isoprene). II. Extension to Low Molecular Weights. *Macromolecules.* 1972. **5**, no. 4: 531-535.
17. *Кузаев А.И.* Влияние концевых гидроксильных групп на удерживаемые объемы олигомеров в гель-проникающей хроматографии. *Высокомолек. соедин. Сер. Б.* 1980. **22**, № 3: 202-205.
18. *Энтелис С.Г., Евреинов В.В., Кузаев А.И.* Реакционноспособные олигомеры. М.: Химия, 1985: 304.
19. *Fréchet J.M.J.* Functional polymers: from plastic electronics to polymer-assisted therapeutics. *Progr. Polym. Sci.* 2005. **30**, no. 8-9: 844-857.
20. *Шварц М.* Анионная полимеризация. Карбанионы, живущие полимеры и процессы с переносом электрона. М.: Мир, 1971: 669.
21. А. с. 193715 СССР. МКИ 39с, 25/01. Способ получения олигомеров / *Ю.Л. Спирин, В.К. Грищенко, А.А. Берлин.* Оpubл. 13.03.67, бюл. № 7.
22. *Спирин Ю.* Реакции полимеризации. Киев: Наукова думка, 1977:132.
23. *Любартович А., Морозов Ю.Л., Третьяков О.Б.* Реакционное формование полиуретанов. М.: Химия, 1990: 288.

24. Кофман Л., Петров Г.Н., Калаус А.Е. Синтез и применение углеводородных жидких полимеров с функциональными группами. Журн. ВХО им. Д.И. Менделеева. 1974. **10**, № 6: 676-685.
25. French D. M. Functionally Terminated Butadiene Polymers. Rubb. Chem. Technol. 1969. **42**, no. 1: 71-109.
26. Boutevin B., David G., Boyer C. Telechelic Oligomers and Macromonomers by Radical Techniques. Adv. Polym. Sci. 2007. **206**: 31-135.
27. Grishchenko V., Barantsova A., Boiko V., Busko N. Polymeric Materials on the Base of Oligomers with Terminal Functional Groups / Advances in progressive thermoplastic and thermosetting polymers, perspectives and applications. Chapter 4. Ed. Ye. Mamunya, M. Iurzhenko. Iasi, Tehnopress, 2012: 143-188.
28. Boutevin B. Telechelic Oligomers by Radical Reactions. Adv. Polym. Sci. 1990. **94**: 69-106.
29. Пушкарев Ю.Н. Эбонитовые композиции и покрытия на основе олигобутадиенов. Харьков: Бурун-книга, 2012: 172.
30. Аксенов В.И., Золотарев В.Л., Рахматуллин А.И., Работнов В.В. Анализ производства и возможные направления развития СК в России. Тез. докл. конф. «Каучуки, РТИ, шины: традиции и новации». Москва, 2-3 марта 2011: 13-14.
31. Rempp P.F., Franta E. Macromonomers: Synthesis, Characterization and Applications. Adv. Polym. Sci. 1984. **59**: 1-53.
32. Schnecko H., Degler G., Dongowski H., Caspary R., Angerer G., Ng T.S. Synthesis and Characterization of Functional Diene Oligomers in View of their Practical Applications. Angew. Makromol. Chem. 1978. **70**: 9-30.
33. Валуев В. И., Шляхтер Р. А., Анухтина Н. П. Фракционирование олигомеров экстракцией в колонке. Высокомолек. соедин. Сер. Б. 1968. **10**, № 3: 147-148.
34. Шляхтер Р.А., Валуев В.И., Цветковский И.Б. Внедрение в промышленность СК хроматографических методов контроля молекулярных параметров жидких каучуков. Пром-сть синт. каучука. 1981. № 1: 21-22.

35. *Шляхтер Р.А., Валуев В.И., Цветковский И.Б.* Распределение по типу функциональности полимеризационноспособных олигомеров. ЖВХО им. Д.И. Менделеева. 1981. **26**, № 3: 319-325.

36. Product bulletin Poly bd® resins. Hydroxyl terminated polybutadiene resins and derivatives. Atofina, July 2002.

37. *Шляхтер Р.А., Валуев В.И.* Исследование функциональности олигомеров. Гель-проникающая хроматография. Черноголовка, 1974: 73-81.

38. *Валуев В.И., Шляхтер Р.А., Павлова И.Л., Розина О.А.* Распределение по типам функциональности олигобутадиенов с карбоксильными и гидроксильными группами. Высокомолек. соедин. Сер. А. 1973. **15**, № 12: 2728-2732.

39. *Валуев В.И., Шляхтер Р.А., Белов И.Б.* Исследование функциональности и МВР олигомеров бутадиена-1,3 с гидроксильными группами. Высокомолекул. соедин. Сер. Б. 1971. **13**, № 10: 711-714.

40. *Фалькова О.С., Валуев В.И., Шляхтер Р.А., Аванесова Х.М., Королькова М. Д., Спиринов Ю. Л.* О реакциях передачи цепи на полимер в процессе радикальной полимеризации бутадиена-1,3, инициируемой перекисью водорода. Синтез и физ.-хим. полимеров. 1975. Вып. 15: 16-21.

41. *Фалькова О.С., Шляхтер Р.А., Валуев В.И., Аванесова Х.М., Королькова М.Д., Спиринов Ю.Л.* Применение метода распределения по типу функциональности для изучения радикальной олигомеризации бутадиена-1,3, инициируемой перекисью водорода. Высокомолек. соедин. Сер. А. 1974. **16**, № 10: 2230-2232.

42. *Ivantchev S. S., Barantsevich E. N., Kartavykh V. P., Dratch V. A.* Branching in Terminally Functional Polymers of Low Molecular Weight Caused by Chain Transfer with Initiator Radicals. Makromol. Chem. 1981. **183**: 73-83.

43. *Валуев В.И., Шляхтер Р.А., Дмитриева Т.С., Цветковский И.Б.* Распределение по функциональности олигодиенов с гидроксильными группам. Ж. аналит. хим. 1975. **30**, № 6: 1235-1237.

44. *Fischer H.* The Persistent Radical Effect: A Principle for Selective Radical Reactions and Living Radical Polymerizations. Chem. Rev. 2001. **101**, no. 12: 3581-3610.

45. *Moad G.* Reversible addition–fragmentation chain transfer (co)polymerization of conjugated diene monomers: butadiene, isoprene and chloroprene. *Polym. Int.* 2017. **66**: 26-41.

46. *Гетьманчук Ю.П., Братичак М.М.* Хімія високомолекулярних сполук. Львів: Видавництво НУ “Львівська політехніка”, 2008: 460.

47. *Odian G.* Principle of Polymerization. John Wiley & Sons. 2004: 839.

48. *Moad G., Solomon D.H.* The Chemistry of Radical Polymerization. Elsevier, 2006: 639.

49. *Smith D.G.* Non-ideal kinetics in free-radical polymerization. *J. Appl. Chem.* 1967. **17**, no. 12: 339-343.

50. *Cizravi J.C., Tiam Yeng Tay, Eng Ching Pon.* Kinetics of Azo-Initiated 1-Vinyl-2-pyrrolidone at Low Conversion in Aqueous Media. *J. Appl. Polym. Sci.* 2000. **78**, No. 11: 1558-1563.

51. *Картавых В. П., Баранцевич Е. Н., Иванчев* Реакции передачи цепи при полимеризации в присутствии 4,4'-азо-бис-4-цианвалериановой кислоты. *Высокомолек. соедин. Сер. А.* 1976. **18**, № 4: 868-871.

52. *Грищенко В.К., Спирин Ю.Л., Крахмалева В.И.* Кинетика гомогенной полимеризации изопрена, инициированной перекисью водорода. *Синтез и физ.-хим. полиуретанов.* Киев, 1967: 62-65.

53. *Грищенко В.К., Спирин Ю.Л.* Олигомеризация изопрена в органических растворителях, инициированная перекисью водорода и гидроперекисью кумола. *Высокомолек. соедин. Сер. А.* 1969. **11**, № 5: 980-988.

54. *Brosse J.C., Legeay G., Bonnier M., Pinazzi C.* Synthese par voie radicalaire de polymers a extremités hydroxylees, 7. Synthese de polybutadiene: etude cinetique. *Makromol. Chem.* 1980. **181**: 1737-1745.

55. *Левинсон М., Коков И.Т., Кочетов Е.В.* Радикальная полимеризация акрилонитрила, инициированная системой перекись водорода - азотистая кислота. *Высокомолек. соедин. Сер. Б.* 1971. **13**, № 2: 91-95.

56. *Tang D.K., Ho S.Y.* The Photopolymerization of Isoprene with the Use of Hydrogen Peroxide as Photoinitiator. *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.* 1984. **22**, no. 6: 1357-1363.

57. *Nandi U. S., Palit S. R.* Hydrogen peroxide as initiator in vinyl polymerization in homogeneous system. 1. Kinetic study. *J. Polym. Sci.* 1955. **17**, no. 83: 65-78.

58. *Ghosh P., Sengupta P.K., Mukherjee N.* Photopolymerization of Methyl Methacrylate Using Hydrogen Peroxide as Photoinitiator *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.* 1979. **17**, No 7: 2119-2127.

59. *Mckenna T.F., Villanueva A., Santos A.M.* Effect of Solvent on the Rate Constants in Solution Polymerization. Part I. Butyl Acrylate *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* 1999. **37**, no. 5: 571-588; Part II. Vinyl Acetate. no. 5: 589-601.

60. *Бойко В.П.* Реакции передачи и молекулярные параметры олигодиенов, полученных под действием пероксида водорода. Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины. Деп. в ДНТБ України, № 61-Ук 2004. Киев, 2004: 68.

61. *Бойко В.П.* Термохимический анализ реакций передачи при олигомеризации диенов в присутствии пероксида водорода *Высокомолек. соедин. Сер. А.* 2005. **47**, № 12: 2081-2087.

62. *Slakman B. L., West R. H.* Kinetic solvent effects in organic reactions. *J. Phys. Org. Chem.* 2019. **32**, no. 3: no. of article 3904.

63. *Кабанов В., Зубов В., Семчиков Ю.* Комплексно-радикальная полимеризация. М.: Химия, 1987: 254.

64. *Королев Г.В., Березин М.П., Грачев В.П.* Зависимость эффективности инициирования в процессах радикальной полимеризации виниловых мономеров в массе. *Высокомолек. соедин. Сер.А.* 2007. **49**, № 6: 949-956.

65. *Воробьева А.И., Сагитова Д.Р., Кузнецов И., Кунакова Р.В., Монаков Ю.Б.* Влияние природы растворителя на радикальную сополимеризацию N,N-диаллил-N,N-диметиламмоний хлорида и малеиновой кислоты. *Высокомолекул. соедин. Сер. А.* 2008. Т. **50**, № 2: 230-236.

66. *Farina M.* Chemistry and kinetics of the chain transfer reaction *Makromol. Chem., Makromol. Symp.* 1987. **10-11**: 255-272.
67. *Smith G.B., Russell G.T., Heuts P.A.* Termination in Dilute-Solution Free-Radical Polymerization: A Comparative Model *Macromol. Theory Simul.* 2003. **12**, No. 5: 299-314.
68. *Curteanu S.* A comparative description of diffusion-controlled reaction models in free radical polymerization. *Rev. Roumaine Chim.* 2003. **48**, No. 4: 245-262.
69. *Лачинов М.Б., Зубов В.П.* Управление элементарными стадиями радикальной полимеризации. Синтез и модификация полимеров. Отв. ред. К.А. Андрианов. М.: Наука, 1976: 231.
70. *Кириш Ю.Э.* N-виниламиды: синтез, физико-химические свойства и особенности радикальной полимеризации. *Высокомолекул. соединен.* 1993. **35**, № 2: 98-114.
71. *Громов В.Ф., Бунэ Е.В., Телешов Э.Н.* Особенности радикальной полимеризации водорастворимых мономеров. *Усп. химии.* 1994. **63**, № 6: 530-542.
72. *Тигер Р.П.* «Мерцающие» псевдополимерные цепи и кластеры в ассоциированных растворах: новый подход к жидкофазной кинетике и учету эффектов среды. Материалы VIII Межд. конф. «Олигомеры-2002». Черноголовка, 9-14 сентября 2002: 15.
73. *Barton J., Borsig E.* Complexes in Free-Radical Polymerization. Elsevier: Amsterdam – Oxford – New York – Tokyo, 1988: 296.
74. *Reichardt C., Welton T.* Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry. Weinheim: Wiley-VCH. 2011: 692.
75. *Makitra R.G., Turovsky A.A., Zaikov G.E.* Correlation Analysis in Chemistry of Solutions. Utrecht-Boston, VSP, 2004: 320.
76. *Zaikov G.E., Makitra R.G., Midyana G.G., Bazylyak L.I.* Influence of the Solvents on some Radical Reactions. New York: Nova Science Publishers Inc., 2010: 130.
77. *Koppel I.A., Palm V.A.* The Influence of the Solvent on Organic Reactivity. Advance in Linear Free-Energy Relationships. London-NY. Plenum Press, 1972: 203-280.

78. *Abboud J.L.M., Notario R.* Critical Compilation of Scales of Solvent Parameters. Pure Appl. Chem. 1980. **71**, no. 4: 645-718.

79. *Макитра Р.Г., Пыриг Я.Н., Кивелюк Р.Б.* Важнейшие характеристики растворителей, применяемые в уравнениях ЛСЭ. Отделение физико-химии горючих ископаемых Института физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко НАН Украины. Деп. в ВИНТИ № 628-886. Львов, 2004: 33.

80. *Стюд Д.В.* Супрамолекулярная химия: в 2 т. М.: Академкнига, 2007. **1**: 479; **2**: 486.

81. *Зайцев Ю., Зайцева В.В.* Многофункциональные мономеры. Синтез и применение. Донецк, 2003: 296.

82. *Orr-Ewing A.J.* Dynamics of bimolecular reactions in solution. Ann. Rev. Phys. Chem. 2015. **66**: 119-141.

83. *Плисс Е.М., Яблонский О.П., Русаков А.И., Сирик А.В.* Комплексообразование гидропероксидов в растворах. М: Мир, 2008: 220.

84. *Королев Г.В., Бубнова М.Л., Махонина Л.И.* Константы скорости инициирования радикальной сополимеризации в бинарных смесях виниловых мономеров варьируемого состава. Высокомолек. соедин. Сер А. 2007. **49**, № 3: 397-404.

85. *Денисов Е.Т., Денисова Л.Н.* Образование радикалов по реакции гидроперекиси с двойной связью стирола. Докл. АН СССР. 1964. **157**, № 4: 907-909.

86. *Калаус А.Е., Тиме Т.А., Соловьева Н.А., Брыль Д.Г., Лейзерович М.Ю.* Некоторые особенности синтеза олигобутадиенов с концевыми карбоксильными группами под влиянием пероксидянтарной кислоты. Синтез и свойства жидких углеводородных каучуков и эластомеров на их основе. 1979: 17-21.

87. *Tobolsky A.V., Matlack L.R.* Cumene-Hydroperoxide-Initiated Radical Polymerization. J. Polym. Sci. 1961. **53**, no. 161: 49-56.

88. *Королев Г.В., Перепелицина Е.О.* Кинетические аномалии в радикальной полимеризации алкил(мет)акрилатов и их количественная

интерпретация в рамках модели ассоциатов-«заготовок». Высокомолек. соедин. Сер. А. 2001. **43**, № 5: 774-783.

89. Королев Г.В., Ильин А.А., Могилевич М.М., Грачев В.П., Перепелицина Е.О., Евплогова Е.С. Аномальное влияние малых добавок сомономеров на глубокие стадии полимеризации высших алкил(мет)акрилатов. Высокомол. соедин. Сер. А. 2003. **45**, № 6: 883-890.

90. Jones C.W. Applications of Hydrogen Peroxide and Derivatives. Royal Society of Chemistry: Cambridge, UK, 1999: 264.

91. Márquez J.J.R., Levchuk I., Sillanpää M. Application of Catalytic Wet Peroxide Oxidation for Industrial and Urban Wastewater Treatment: A Review. Catalysts. 2018. **8**: 673-690.

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

93. Антоновский В.Л. Органические пероксидные инициаторы. М.: Химия, 1972: 445.

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

95. Химия и технология перекиси водорода Ред. Г.А. Серышев. Л.: Химия, 1984: 200.

96. Walling Ch. Free Radicals in Solution. London: John Wiley & Sons, 1957: 631.

97. Сычев А.Я., Дука Г.Г. Фундаментальные и прикладные аспекты гомогенного катализа металлокомплексами. Оксидные и пероксидные системы. В 2-х частях. Кишинев: ИЦ Кишиневского госуниверситета, 2002. Ч. I: 442; Ч. II: 336.

98. Dobado J.A., Molina J., Portal D. Theoretical Study on the Urea-Hydrogen Peroxide 1:1 Complexes. J. Phys. Chem. A. 1998. **102**, no. 4: 778-784.

99. Panarin E.F., Kalninsh K., Pestov D.V. Complexation of hydrogen peroxide with polyvinylpyrrolidone: ab initio calculations. Eur. Polym. J. 2001. **37**, no. 2: 375-379.

100. *Спирин Ю. Л., Грищенко В.К., Кочетова Г.И.* О механизме разложения перекиси водорода в органических растворителях. Теор. exper. химия. 1972. **8**, № 4: 532-538.
101. *Спирин Ю.Л.* Реакционная способность радикалов и молекул в радикальных реакциях. Усп. химии. 1969. **38**, № 7: 1201-1222.
102. *Dankleff M.A.P., Curci R., Edwards J.O., Pyun H.-Y.* The Influence of Solvent on the Oxidation of Thioxane by Hydrogen Peroxide and by t-Butyl Hydroperoxide. J. Am. Chem. Soc. 1968. **90**, no. 12: 3209-3218.
103. *Денисов Е. Т., Харитонов В. В.* Образование свободных радикалов из перекиси водорода в циклогексаноле. Кинетика и катализ. 1964. **5**, № 5: 781-786.
104. *Бойко В.П., Дьякова А.Н., Агеева В.В.* Пути введения гидроксильных и других кислородсодержащих групп при радикальной полимеризации диенов с пероксидом водорода. Полімер. журн. 2005. Т. **27**, № 4: 220-225.
105. *Бойко В.П., Дьякова А.Н.* Функциональные группы в олигодиенах, полученных радикальной полимеризации диенов в присутствии пероксида водорода в растворах спиртов. Полімер. журн. 2004. **26**, № 4: 260-266.
106. *Boiko V.P., Grishchenko V.K.* Determination of hydroxyl groups in polymers. Acta Polym. 1985. **36**, no. 9: 459-472.
107. *Ducruet N., Delmotte L., Schrod G.* Evaluation of Hydroxyl Terminated Polybutadiene-Isophorone Diisocyanate Gel Formation During Crosslinking Process. J. Appl. Polym. Sci. 2013. **128**, no. 1: 436-443.
108. *Hailu K., Guthausen, G., Becker, W., König A., Bendfeld A., Geisslerbet E.* In-situ characterization of the cure reaction of HTPB and IPDI by simultaneous NMR and IR measurements. Polym. Test. 2010. **29**, no.4: 513-519.
109. *Burel F., Feldman A., Bunel C., Oulyadi H.* NMR Characterization of a Hydroxytelechelic Hydrogenated Polyisoprene. Int. J. Polym. Anal. Charact. 2003. **8**, no. 5: 301-316.
110. *Sadeghi M.M.G., Morshedian J., Barikani M.* Determination of OH-number and functionality of polybutadiene-ol FTIR and NMR spectroscopy.

Polymer Test. 2003. **22**, no. 2: 165-168.

111. *Атовмян Е.Г., Батулин С.М., Лодыгина В.П.* Исследование взаимодействия ОН-групп с π -электронами двойной связи в α,ω -гидроксиолигобутадиенах методом ИК-спектроскопии. Высокомолек. соедин. Сер. А. 1982. **24**, № 1: 7-11.

112. *Атовмян Е.Г., Лодыгина В.П., Федотова Т.Н.* Внутримолекулярная ассоциация концевых ОН-групп с π -электронами двойной связи в гидроксиолигобутадиенах. Высокомолек. соедин. Сер. А. 1983. **25**, № 8: 1649-1654.

113. *Марихин В.А., Радованова Е.И., Иванькова Е.М., Мясникова Л.П., Волчек Б.З., Медведева Д.А., Власова Е.Н.* ИК-спектры длинноцепочечных α,ω -алкандиолов: 1,22-докозандиол и 1,44-тетраконтандиол. Высокомолек. соедин. Сер. А. 2008. **50**, № 4: 625-634.

114. *Атовмян Е.Г., Андрианова З., Батулин М., Миграбова И.Н., Федотова Т.Н.* Термодинамика ассоциации уретановых групп в α,ω -уретанолигобутадиене. Высокомолек. соедин. Сер. А. 1984. **26**, № 7: 1479-1483.

115. *Атовмян Е.Г., Батулин М., Федотова Т.Н.* Термодинамика специфических взаимодействий в смеси олигомеров, содержащих уретановые, гидроксильные и простые эфирные связи. Высокомолек. соедин. Сер. А. 1986. **28**, № 2: 352-357.

116. *Kim C.S.Y., Dodge A.L., Lau S.- F., Kawasaki A.* Determination of Hydroxyl Concentration in Prepolymers from the Infrared Absorption Band of Tetrahydrofuran-Associated Hydroxyl Groups. Anal. Chem. 1982. **54**, no. 1: 232-238.

117. *Пакуро Н.И., Козлова Н.В., Поляков Д.К.* Исследование олигодиендиолов методом ИК-спектроскопии. Высокомолек. соедин. Сер. А. 1985. **27**, № 10: 2196-2200.

118. *Ramey K.C., Hayes M.W., Altenau A.G.* ^{13}C , ^{19}F , and ^1H Nuclear Magnetic Resonance Studies of Hydroxy-Terminated Polybutadienes. Macromolecules. 1973. **6**, no. 5: 795-796.

119. *Pham Q. T.* Polybutadienes hydroxytelecheliques, 1. Microstructure, fonctionalite et mecanismes reactionnel. Etude par resonance magnetique nucleaire du proton et du carbon 13. *Makromol. Chem.* 978. **179**, No. 4: 1011-1023.

120. *Bresler L.S., Barantsevich E.N., Polyansky V.I. Ivantchev S.S.* Mechanistic Implications of the End Group Structure in Radical Telechelic Polybutadienes as Studied by NMR. *Makromol. Chem.* 1982. **183**, no. 10: 2479-2489.

121. *Vilar W. D., Menezes S. M. S., Seidl P. R.* Characterization of hydroxyl-terminated polybutadiene. VI. Reaction with solvent during polymerization. *Polym. Bull.* 1997. **38**, no. 3: 311-318.

122. *Vilar W. D., Moutinho M. T. M., Menezes S. M. S., Coutinho F. M. B.* Characterization of hydroxyl-terminated polybutadiene. V. Structure of polymers produced by thermal and photochemical hydrogen peroxide decomposition. *Polym. Bull.* 1997. **38**, no. 3: 319-325.

123. *Vilar W. D., Menezes S. M. S., Seidl P. R.* Characterization of hydroxyl-terminated polybutadiene. IV. NMR assignment of three main hydroxylated end groups. *Polym. Bull.* 1997. **38**, no. 3: 327-332.

124. *Poletto S., Pham Q.T.* Hydroxytelechelic polybutadiene, 13. Microstructure, hydroxyl functionality and mechanisms of the radical polymerization of butadiene by H_2O_2 . *Macromol. Chem. Phys.* 1994. **195**, no. 12. 3901-3913.

125. *Баранцевич Е.Н., Бреслер Л., Картавых А.И., Фрайштадт В.Я.* Изучение с помощью ЯМР-спектроскопии реакций передачи цепи на растворитель при синтезе реакционноспособных олигодиенов. Исследование строения макромолекул методом ЯМР высокого разрешения. М., ЦНИИТЭНефтехим, 1983: 100-107.

126. *Бреслер Л.С., Баранцевич Е.Н., Береснева Н.К., Пронин Б.Н., Хачатуров А., Абраменко Е.Л.* Исследование структуры концевых групп низкомолекулярных полибутадиенов методом ПМР. *Высокомолек. соедин.* Сер. А. 1977. **19**, № 4: 723-728.

127. *Сиггиа С., Ханна Дж.Г.* Количественный органический анализ по функциональным группам. М.: Химия, 1983: 672

128. *Siggia S., Hanna J.G.* Use of Differential Reaction Rates to Analyse Mixtures of Organic Materials Containing the Same Functional Group. Application to Mixtures of Alcohols Including Mixtures of Isomeric Primary and Secondary Alcohols and to Mixtures of Aldehydes and Ketones. *Analyt. Chem.* 1961. **33**, No. 7: 896-900.

129. *Hanna G.J., Siggia S.* Primary and Secondary Hydroxyl Group Content of Polypropylene Glycols. *J. Polym. Sci.* 1962. **56**, No. 164: 297-304.

130. *Тютюнджан И.П., Шляхтер Р.А., Короткина Д.Ш., Анухтина Н.П.* Влияние функциональности олигоэтиленпропиленадипинатов на свойства полиуретанов. *Каучук и резина.* 1977. № 12: 11-13.

131. *Окунева А.Г., Гущин С.И., Лебедев В.С.* О природе концевых гидроксильных групп олигомеров окисей алкиленов, полученных катионной полимеризацией. *Высокомолек. соедин. Сер. А.* 1969. **11**, № 6: 1279-1284.

132. *Philippova O.E., Topchieva I.N., Kuchanov S.I., Kuzaev A.I.* Kinetic Studies of Polyethylene Glycol Hydroxyl Groups. *J. Macromol. Sci.-Chem.* 1986. **23**, no. 10: 1195-1206.

133. *Ермольчук Л.В., Бойко В.П., Грищенко В.К., Лебедев Е.В., Гусев Ю.К., Забористов В.Н.* Кинетика ацетилирования гидроксильных групп в олигодиенах, полученных модификацией нефункциональных каучуков меркаптоэтанолом и пероксидом водорода. *Полімер. журн.* 2008. **30**, № 1: 76-80.

134. *Саундерс Дж.Х., Фриш К.К.* Химия полиуретанов. М., Химия, 1968: 470.

135. *Caraculacu A.A., Coseri S.* Isocyanates in polyaddition processes. Structure and reaction mechanisms. *Prog. Polym. Sci.* 2001. **26**, No. 5: 799-851.

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

137. *Чирков Ю.Н., Тигер Р.П., Энтелис Г., Тондор Ж.-Ж.* Молекулярная организация реагентов в кинетике и катализе жидкофазных реакций. VI. Особенности температурных зависимостей констант скорости каталитических реакций уретанообразования. *Кинетика и катализ* 1995. **36**, № 5: 670-673.

138. Бадамишина Э.Р., Григорьева В.А., Горбушина Е.А., Доронина И.В., Лодыгина В.П., Стовбун Е.В. Влияние ассоциации гидроксильных групп олигомеров на кинетику реакции полиуретанообразования. Высокомолек. соедин. Сер. А. 2001. **43**, № 8: 1321-1330.

139. Descheres I., Pham Q.-T. 11. Kinetics of dibutyltin dilaurate-catalyzed addition reaction between a hydroxytelechelic polybutadiene and propyl isocyanate. Makromol. Chem. 1987. **188**, No. 8: 1909-1922.

140. Descheres I., Pham Q.T. Hydroxytelechelic polybutadiene, 12. Kinetics of dibutyltin dilaurate-catalyzed addition reaction between a hydroxytelechelic polybutadiene and propyl isocyanate. Makromol. Chem. 1990. **191**, No. 4: 891-906.

141. Coutinho F.M.B., Rezende L.C., Quijada R. Kinetic Study of the Reaction Between Hydroxylated Polybutadienes and Isocyanates. II. Reaction with 3-Isocyanatomethyl-3,5,5-Trimethylcyclohexylisocyanate (IPDI) and Dimer Diacid Diisocyanate (DDI). J. Appl. Polym. Sci. 1986. **24**, no. 11: 3021-3032.

142. Cunliffe A.V., Davis A., Farey M., Wright J. The kinetics of the reaction of isophorone diisocyanate with monoalcohols. Polymer. 1985. **26**, no. 2. 301-306.

143. Burel F., Feldman A., Bunel C. Hydrogenated hydroxyl-functionalized polyisoprene (H-HTPI) and isocyanurate of isophorone diisocyanate (I-IPDI): reaction kinetics study using FTIR spectroscopy. Polymer. 2005. **46**, no. 1: 15-25.

144. Coutinho F.M.B., Rezende L.C., Quijada R. Kinetic Study of the Reaction Between Hydroxylated Polybutadienes and Isocyanates. 1. Reaction with Toluene Diisocyanate (TDI). J. Appl. Polym. Sci. 1986. **24**, no. 4: 727-735.

145. El Ghafari M., Pham Q.T. Polybutadiene hydroxytelechelic, 6. Cinetiques et thermodynamique de condensation de quelques monoalcools et du polybutadiene hydroxytelechelic anionique avec les monoisocyanates en l'absence de catalyseur. Makromol. Chem. 1983. **184**, no. 7: 1669-1683.

146. Coutinho F.M.B., Rocha M.G. Kinetic Study of the Reaction Between Hydroxylated Polybutadienes and Isocyanates in Chlorobenzene. III. Reaction with

Toluene Diisocyanate, 3-Isocyanatomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexyl Isocyanate and Hexamethylene Diisocyanate. Eur. Polym. J. 1991. **27**, no. 2: 213-216.

147. Карпов С.В., Лодыгина В.П., Комратова В.В., Джалмуханова А.С., Малков Г.В., Бадаמיшина Э.Р. Кинетические закономерности реакции образования уретана из изофорондиизоцианата: влияние природы катализатора и растворителя. Кинетика и катализ. 2016. **57**, № 4: 429-435.

148. Reegen S.L., Frisch K.C. Catalytic Effect of Urethane Groups on Reaction of Alcohols and Isocyanates. J. Polym. Sci. Part A-1. 1966. **4**, no. 9: 2321-2322.

149. Липатова Т.Э., Бакало Л.А., Сиротинская А.Л. Исследование вторичных реакций при образовании уретанов. Кинетика и катализ. 1980. **21**, № 5: 1246-1250.

150. Anzuino G., Pirro A., Rossi O., Polo Friz L. Reaction of Diisocyanates with Alcohols. I. Uncatalyzed Reactions. J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed. 1975. **13**, no. 6: 1657-1666.

151. Берлин П.А., Бондаренко П., Тигер Р.П., Энтелис Г. Модель каталитической реакции в растворе с участием авто- и гетероассоциации реагентов. Хим. физика. 1984. **3**. № 5: 722-730.

152. Атовмян Е.Г., Федотова Т.Н. Специфические межмолекулярные взаимодействия в олигобутадиенуретане. Высокомолек. соедин. Сер. А. 1984. **26**. № 5: 1090-1095.

153. Атовмян Е.Г., Батулин М., Лодыгина В.П. Исследование ассоциации ОН-групп в α - и α,ω -гидроксидибутиленах с π -электронами двойной связи в α,ω -гидроксиолигобутадиенах. Высокомолек. соедин. Сер. Б. 1982. **24**, № 2: 131-134.

154. Стовбун Е.В., Лодыгина В.П., Батулин С.М. Синтез и свойства форполимеров на основе олигобутадиендиолов различной молекулярной массы и 2,4-толуилеандиизоцианата. Высокомолек. соедин. Сер. А. 1990. **32**, № 6: 1244-1249.

155. Стовбун Е.В., Бадамишина Э.Р., Григорьева В.А., Лодыгина В.П., Кузаев А.И., Батулин М. Роль молекулярной организации олигомеров в

реакциях образования линейных полиуретанов. Высокомолек. соедин. Сер. А. 1998. **40**, № 8: 1286-1293.

156. *Brown H. P.* Crosslinking reactions of carboxylic elastomers. *Rubb. Chem. Technol.* 1963. **36**, no. 4: 931-962.

157. *Ramos V.D., da Costa H.M., Soares V.L.P., Nascimento R.S.V.* Modification of epoxy resin: a comparison of different types of elastomer. *Polymer Testing.* 2005. **24**, no. 3: 387–394.

158. *Сахарова Е.В., Кузин В., Кандырин К.Л., Коркодинова Л.А.* Модификация поверхности минеральных наполнителей с целью улучшения свойств наполненных эластомерных материалов. Ч. I. Основные направления модификации поверхности минеральных наполнителей, используемых в рецептуре резиновых смесей. Пр-ство и исп. эластомеров. 2003. № 2: 13-21; Ч. II. Модификация поверхности минеральных наполнителей для улучшения комплекса свойств наполненных эластомерных материалов. 2003, № 3: 10-19.

159. *Evans M.B., Rothon R.N., Ryan T.A.* Carboxyl polybutadienes as coupling agents for mineral filled elastomers. *Plast. Rubb. Process. Appl.* 1988. **9**, no. 4: 215-220.

160. *Lucio B., de la Fuente J.L.* Kinetic and chemoreological modelling of the polymerization of 2,4-Toluenediisocyanate and of ferrocene-functionalized hydroxyl-terminated polybutadiene. *Polymer.* 2018. **49**, no. 3: 290-303.

161. *Pant Chandra Shekhar; Mada S. S. N. M. Santosh, Mehilal.* Synthesis of Azide-Functionalized Hydroxyl-Terminated Polybutadiene. *J. Energetic Mater.* 2016. **34**, no. 4: 440-449.

162. *Бестужева В.В., Душенок С.А., Ищенко М.А., Крауклиш И.В., Сироткин Н.В., Васильев А.В.* Полимерные связующие энергетических конденсированных систем Технология высокомолекулярных соединений. 2013. (Санкт-Петербургский технологический институт (технический университет; ФГУП «Специальное конструкторско-технологическое бюро «Технолог»).

163. *Твердов А.И., Ворончихин В.Д.* Промышленное производство олигомеров в Российской Федерации Изв. Санкт-Петербургского технол. ин-та (тех. ун-та). 2013. № 22 (48): 036-038.

164. Вацулик П. Химия мономеров. Т. I. М.: ИЛ, 1960: 738.
165. Павлов Ю. Выделение и очистка мономеров для синтетического каучука. Л.: Химия, 1987: 232.
166. Химические добавки к полимерам (справочник). М.: Химия, 1981: 264.
167. Лабораторная техника органической химии; Ред. Б. Кейл. М.: Мир, 1966: 751
168. Яровенко В.Л., Устинников Б.А., Богданов Ю.П., Громов С.И. Справочник по производству этилового спирта. Сырье, технология и теххимконтроль. М.: Легкая пром-сть, 1981: 336.
169. Валуев В.И., Дмитриева Т., Кудряева Н., Медова Р.В., Сафронова Т.В. Функциональность низкомолекулярного каучука СКДП-Н. Пром-сть синт. каучука. 1984. № 10: 4-6.
170. Жидкие полибутадиены Krasol и их использование в полиуретанах Руководство для заказчиков. KAUCUK a.s., Кралупы над Влтавой, 2006: 18.
171. Петров Г.Н., Калаус А.Е., Белов И.Б. Жидкие углеводородные каучуки Синтетический каучук. Ред. И.В. Гармонов. Л.: Химия, 1983: 560
172. Простые олигоэфиры и полиуретановые материалы на их основе. Каталог. М.: НИИТЭхим, ВНИИСС, 1977: 11.
173. Pennachi V.A., Vilar V.D., Cardoso L.G. C., Mignez de Mello L.A. Liquiflex II – liquid hydroxyl terminated polybutadiene. Eur. Adhes. and Sealants. 1988. 2, Part I. no. 2: 20-21, 24; Part 2. no. 4: 14-15, 18.
174. Анисимов Ю.Н. Процессы полимеризации и физико-химические методы. Київ: Вища школа, 1987:159.
175. Рабек Я. Экспериментальные методы в химии полимеров: в 2-х частях. М.: Мир, 1983. Ч. 1: 384. Ч. 2: 480
176. Торопцева А.М., Белгородская К.В., Бондаренко В.М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. Л.: Химия, Ленингр. отд., 1972: 416.

177. Ермольчук Л.В., Бойко В.П., Грищенко В.К., Лебедев Е.В. Эпоксидирование жидких каучуков и резиновой крошки перкислотами *in situ* Вопр. хим. и хим. технол. 2008. № 5: 33-38.
178. Бойко В.П. Капиллярный вискозиметр с неограниченным разбавлением Высокомолек. соедин. Сер. Б. 1995. **37**, № 7: 1225-1226.
179. Спирин Ю.Л., Липатов Ю., Грищенко В.К., Сергеева Л.М., Керча Ю.Ю., Бинькевич Н.И., Крахмалева В.И. Полиуретановые эластомеры на основе карбоцепных олигомеров. Высокомолек. соедин. Сер. А. 1968. **10**, № 2: 263-269.
180. Garland G.W. Experiments in physical chemistry. Boston: McGraw-Hill Higher Education, 2003: 179-193.
181. Бойко В.П., Мильман А.Г., Грищенко В.К. Криометр для измерения мольных масс олигомеров. Зав. лаб. 2014. **65**, № 10. 47-50.
182. Бойко В.П. Методика проведения расчетов при получении герметиков на основе жидких каучуков путем взаимодействия функциональных групп компонентов. Композ. полім. матер. 2002. **24**, № 1: 52-57.
183. Бойко В.П., Грищенко В.К., Лобок И., Козлова Г.А., Грузевич А.Б. Физические свойства жидких олигоизопренов ОРД. XIII Українська конференція з високомолекулярних сполук. Київ, 7-10 жовтня 2013: 76-378.
184. 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.
185. Бойко В.П., Остапюк 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.
186. Полякова А.А., Хмельницкий Р.А. Масс-спектрометрия в органической химии. Л.: Химия, 1972: 365.
187. Валуев В.И., Дмитриева Т.С., Шляхтер Р.А., Яцимирская Т.С., Бойко В.П., Грищенко В.К. Исследование олигомеризации изопрена при

инициировании процесса перекисью водорода. Высокомол. соедин. Сер. А. 1982. **24**, № 6: 1168-1173.

188. *Бойко В.П.* Кинетическое ацетилирование гидроксильных групп сополимера изопрена и монометакрилового эфира этиленгликоля. Технологический аудит и резервы производства. 2014. **3**, № 5(17): 30-34.

189. *Takahashi M.F.K., Diniz M.F., Polito W.L.* Polymerization Kinetics of Polyurethane by Using Fourier Transform Infrared Spectroscopy Abstracts, VIII Intern. Macromol. Coll. Sept. 7th-10th., 1998: 75-76.

190. *Тейлор Дж.* Введение в теорию ошибок. М.: Мир, 1985: 272.

191. *Чарыков А.К.* Математическая обработка результатов химического анализа. Л.: Химия, Ленинградское отд., 1984: 168.

192. *Ухннат М., Сикорски Р., Ворошило Л.* Инициирование полимеризации акриловой кислоты и акрилата натрия окислительно-восстановительной системой перекись водорода – аскорбиновая кислота. Высокомол. соедин. Сер. А. 1981. **23**, № 11: 2420-2424.

193. Беренц А.Д., Воль-Эпштейн А.Б., Мухина Т.Н., Аврех Г.Л. Переработка жидких продуктов пиролиза. М.: Химия, 1985: 212.

194. *Черных С.П., Адельсон П.В., Мухина Т.Н., Крейнина Г.П., Барабанов Н.Л., Кузнецова ОВ., Жагфаров Ф.Г.* Каталитический пиролиз нефтяных фракций. Хим. пром. 1993. № 5: 9-12.

195. *Грищенко В.К., Бойко В.П., Кондратюк А.З., Дишлова Т.І.* Синтез низькомолекулярних рідких каучуків радикальною полімеризацією фракції C₄ піролізу нафтопродуктів. Доповіді. НАН України. 1996. №10: 123-126.

196. *Думский Ю.В.* Нефтеполимерные смолы. М.: Химия, 1988: 168.

197. Recommendation for Reporting the Results of Correlation Analysis in Chemistry using Regression Analysis Quant. Struct. Act. Relat. 1985. **4**: P. 29. (Укр. переклад: *Макітра Р.Г.* Рекомендації для оформлення результатів кореляційного аналізу хімічних даних при застосуванні регресійного аналізу Укр. хім. ж. 1992. **58**, № 2: 228-229).

198. *Свистова Е.И., Дмитриева Т., Бойко В.П., Грищенко В.К., Валуев В.И.* Полимеризация изопрена под действием пероксида водорода в меченых растворителях. Укр. хим. ж. 1989. Т. **55**, № 7: 763-767.
199. *Гудзенко Н.В., Лебедев Е.В., Грищенко В.К., Бойко В.П.* Полимеризация изопрена, инициированная пероксидами и гидропероксидами циклогексанона. Вопросы хим. хим. технол. 2002. № 5: 71-73.
200. *Корнев А.Е., Буканов А.М., Шевердяев О.Н.* Технология эластомерных материалов. М.: НППА «Исток», 2009: 504.
201. *Куликов В.В., Басов Б.К., Лысанов В.А., Саракуз О.Н., Валуев В.И., Саракуз В.Н.* Синтез и свойства каучука СКДП-Н, модифицированного оксиэтилметакрилатом. Пр-ство и исп. эластомеров. 1993. Вып. 5: 10-15.
202. *Overend R., Paraskevopoulos G.* Rates of OH Radical Reactions. 4. Reactions with Methanol, Ethanol, 1-Propanol, and 2-Propanol at 296 K. J. Am. Chem. Soc. 1978. **82**, No. 12: 1329-1333.
203. *Долгоплоск Б.А., Тунякова Е.И.* Генерирование свободных радикалов и их реакции. М.: Наука, 1982: 252.
204. *Борисов И.М., Лисицкий В.В., Лапонов А., Расулев З.Г.* Инициатор радикальной полимеризации на основе пероксида водорода. Нефтехимия. 2003. **43**, № 5: 373-376.
205. *Картавых В.П., Драч В.А., Баранцевич Е.Н., Абраменко Е.Л.* Полимеризация диеновых углеводородов в присутствии азонитрильных инициаторов, содержащих карбоксильные и гидроксильные группы. Высокомол. соедин. Сер. А. 1977. **19**, № 6: 1226-1229.
206. *Кочетов Д.П., Грищенко Ф.Р., Грищенко В.К.* Расчет кинетических параметров инициирования полимеризации. Высокомол. соедин. Сер. А. 1976. **18**, № 2: 467-468.
207. *Бойко В.П., Грищенко В.К.* К определению параметров инициирования в радикальной полимеризации. Высокомол. соедин. Сер. А. 1983. **25**, № 9: 2006-2008.

208. *Tobolsky A.V.* Dead-end Radical Polymerization. J. Am. Chem. Soc. 1958. **80**, No. 22. – P. 5927-5929.

209. *Баранцевич Е.Н., Картавых В.П., Валуев В.И., Шляхтер Р.А.* Передача цепи на полимер радикалами инициатора при олигомеризации бутадиена-1,3 под влиянием перекиси сукцинила. Докл. АН СССР. 1975. **225**, № 1: 101-104.

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

211. *Бреслер Е., Ерусалимский Б.Л.* Физика и химия макромолекул. М.-Л., Наука, 1965: 509.

212. *Новикова Т.И., Кузнецова В.П., Лемешко В.Н., Омельченко С.И.* Исследование ассоциации ОН-групп в многокомпонентной системе гидроксилсодержащих молекул и влияние ее на процесс формирования полиуретанов. Высокомолек. соедин. Сер. Б. 1998. **40**, № 5: 878-883.

213. *Преч Э., Бюльманн А., Аффольтер К.* Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных. М.: Мир, 2006: 440.

214. *Murphy J.* Suppression of reactivity changes in poly BD R-45M resin. AIAA Papers. 1989. No. 2306: 1-8.

215. *Королькова М.Ч., Баранцевич Е.М., Маслий Л.* Радикальная полимеризация диеновых углеводородов в присутствии перекиси водорода и растворителя. 2. Об образовании карбонильных групп при олигомеризации диенов/ Синтез и физико-химия полимеров. 1970. Вып. 6: 21-22.

216. *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**, No. 12: 2081-2087.

217. *Дехант И., Данц Р., Киммер В., Шмольке Р.* Инфракрасная спектроскопия полимеров. М.: Химия, 1976: 472.

218. *Ciampelly F., Morero D., Cambini M.* Some Remarks on the Infrared Analysis of Polyisoprene. Makromol. Chem. 1963. **61**, no. 1: 250-253.

219. *Daury J.D.* Synthèse et étude d'un polyisoprene hydroxytelecheliqye liquide. Rev. gen. caoutch. et plast. 1977. **54**, no. 571: 85-87.

220. *Свистова Е.И., Храмова Т., Бойко В.П., Грищенко В.К.* Реакционная способность гидроксильных групп в олигоизопрене, полученном в присутствии пероксида водорода. Укр. хим. ж. 1987. **53**, № 1:1213-1216.

221. *Burel F., Oulyadi H., Bunel C., Grishchenko V., Busko N., Barantsova A., Boiko V.* Synthesis and structural characterization of a liquid polyisoprene bearing amidoxime end groups. J. Polym. Res. 2011. **18**, no. 6: 2265-2273.

222. *Sato H., Ono A., Tanaka Y.* Distribution of isomeric structures in polyisoprenes Polymer 1977. **18**, no. 6: 580-586.

223. *Darnall K.D., Atkinson R., Pitts J.N., Jr.* Rate Constants for the Reaction of the OH Radicals with Solved Alkanes at 300 K. J. Phys. Chem. 1978. **82**, no. 14: 1581-1584.

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

225. *Фридрихсберг Д.А.* Курс коллоидной химии. СПб., Химия, 1984:368.

226. *Заверкина М.А., Лодыгина В.П., Комратова В.В., Стовбун Е.В., Бадамишина Э.Р.* Кинетика реакций диизоцианатов с агентами удлинения цепи. Высокомолек. соедин. Сер. А. 2006. **48**, № 4: 608-615.

227. *Coutinho F. M. B., Rocha M.G.* Kinetic Study of the Reaction Between Hydroxylated Polybutadiene and Isocyanates in Chlorobenzene. III. Reaction with Dimer Diacid Diisocyanate (DDI). J. Polym. Sci. Part A.: Polym. Chem. 1988. **26**, no. 12: 3167-3172.

228. *Kincal D., Ozkar S.* Kinetic study of the reaction between hydroxyl-terminated polybutadiene and isophorone diisocyanate in bulk by quantitative FTIR spectroscopy. J. Appl. Polym. Sci. 1997. **66**, no. 10: 1979-1983.

229. *Гафурова М. П., Лодыгина В. П., Григорьева В. А., Черный Г. И., Комратова В.В., Батулин С.М.* Кинетика взаимодействия м-хлорфенилизотиоцианата с концевыми гидроксильными группами олигобутадиенов. Высокомолек. соедин. Сер. А. 1982. **24**, № 4: 858-863.

230. *Стовбун Е.В., Лодыгина В.П., Андрианова З.С., Батулин С.М.* Кинетика реакции олигобутадиендиолов различной молекулярной массы с

2,4-толуилендиизоцианатом. Высокомолек. соедин. Сер. А. 1987. **29**, № 12: 2500-2504.

231. *Okada H., Iwakura Y.* The Kinetics of the Polyurethane-Forming Reaction between Organic Diisocyanates and Glycols. II. Makromol. Chem. 1963. **66**: 91-101.

232. *Burkus J., Eckert C.F.* The Kinetics of Triethylamine-catalyzed Reaction of Diisocyanates with 1-Butanol in Toluene. J. Am. Chem. Soc. 1958. **80**, no. 20: 5948-5950.

233. *Туторский И.А., Буканова Е.Ф., Шерстнева Л.Ф., Лоскутова И.Б.* Гидроксирование стирол-диеновых трехблочных сополимеров в растворе и на поверхности. Высокомол. соедин. Сер. А. 1983. **25**, № 2: 418-422.

234. *Бойко В.В., Дмитриева Т.В., Бортницкий В.И., Эбич Ю.Р., Полоз А.Ю.* Термостабильность анаэробных композиций, модифицированных непредельными олигомерными каучуками. Пласт. массы. 2012. № 3: 6-11.

235. *Sung-Seen Choi J.* Anal. Pyrolysis. 2001. **57**: 249-259.

236. Бейнон Дж. Масс-спектрометрия и ее применение в органической химии. М.: Мир, 1964: 697.

237. *Solomon D.H.* Solomon Abnormal Groups in Vinyl Polymers. J. Macromol. Sci.-Chem. 1982. **A17**, no. 2: 337-367.

238. Мортон М. Реакции образования разветвленных полимеров. Реакции разветвления в 1,3-диенах. Химические реакции полимеров. Т. 2. М.: Мир, 1967: 258-261.

239. *Eberhardt M.K.* The hydroxyl radical. Formation and some reactions in its identification. Trends Org. Chem. 1995. **5**: 115-139.

240. CRC Handbook of Chemistry and Physics Editor-in-Chief Robert C. Weast CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida. 97th ed., 2016.

241. *Denisov E.T., Afanas'ev I.B.* Oxidation and Antioxidants in Organic Chemistry and Biology. Taylor & Francis Group, 2005: 992.

242. Орлов Ю.Д., Лебедев Ю.А. Взаимосвязь феноменологических методов расчета энтальпий образования свободных радикалов (энергий диссоциации химических связей). Журн. физ. хим. 1993. **67**, № 5: 925-932.

243. *Cohen N., Benson S.W.* Estimation of Heats of Formation of Organic Compounds by Additivity Methods. *Chem. Rev.* 1993. **93**, no. 7: 2419-2438.
244. *Berkowitz J., Ellison G.B., Gutman D.* Three Methods To Measure Bond Energies. *J. Phys. Chem.* 1994. **98**, no. 11: 2744-2765.
245. *McMillen D.F., Golden D.M.* Hydrocarbon Bond Dissociation Energies. *Annu. Rev. Phys. Chem.* 1982. **33**: 493-532.
246. *Holmes J.L., Lossing F.P., Mayer P.M.* Heats of Formation of Oxygen-Containing Organic Free Radicals from Appearance Energy Measurements. *J. Am. Chem. Soc.* 1991. **113**, no. 26: 9723-9728.
247. *Lay T.H., Bozzelli J.W.* Enthalpies of Formation and Group Additivity of Alkyl Peroxides and Triperoxides. *J. Phys. Chem. A.* 1997. **101**, no. 49: 9505-9510.
248. *Буркерт У., Эллинджер Н.Л.* Молекулярная механика. – М.: Мир, 1986: 448.
249. *Okieimen E.F.* Primary Radical Termination in Vinyl Chloride Polymerization. *J. Macromol. Sci.- Chem.* 1983. **A20**, no. 7: 711-722.
250. *Грищенко В.К.* Процессы разложения пероксида водорода в реакциях полимеризации диенов. Композиц. полімер. матеріали. 2000. **22**, № 2: 93-100.
251. Pat. 4518770 США, МКИ C08F 2/16. Process for the preparation of polyhydroxybutadienes / S.E. Kaplan, R.C. Frisk. Publ. 21.05.85.
252. *Boiko V. P., Grishchenko V. K.* The Influence of Solvent on the Isoprene Polymerization Initiated with Hydrogen Peroxide. *Kautsch. Gummi Kunstst.* 2009. **62**, № 12: 646-649.
253. *Бойко В.П., Дьякова А.М.* Термохимия иницирования полимеризации диенов под действием пероксида водорода в растворах спиртов. *Вопр. хим. хим. технол.* 2010. № 1: 39-46.
254. *Сербинов А.И.* Влияние водородной связи на термическое разложение перекиси водорода. *Докл. АН СССР.* 1982. **264**, № 5: 1170-1174.
255. *Kharasch M.S., Nudenberg W.* Detection of free radicals in solutions. III. Formation of long-chain α,ω -dicarboxylic acids. *J. Org. Chem.* 1954. **19**, No. 12: 1921-1925.

256. *Денисов Е.Т.* Окисление и деструкция карбоцепных полимеров. Л.: Химия, 1990: 288.
257. *Jensen F.* Introduction to Computational Chemistry. New York: John Wiley & Sons, 2001: 429.
258. *Levine I. N.* Quantum Chemistry. New Jersey: Prentice Hall, 2001: 739.
259. *Leach A. R.* Molecular modelling principles and applications. London: Prentice Hall, 2001: 744.
260. *Frenkel D., Smit B.* Understanding molecular simulation from algorithms to applications. New York: Academic Press, 2002: 638.
261. *Granovsky A.A.* Firefly version 7.1.G. URL: <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>.
262. *Burchill C.E., Ginns I.S.* The radiation-induced oxidation of ethanol and methanol by hydrogen peroxide in aqueous solution. *Canad. J. Chem.* 1970. **48**, no. 16: 2628-2632.
263. *Пицаев А.К.* Современная радиационная химия. Твердое тело и полимеры. Прикладные аспекты. М.: Наука, 1987: 448.
264. *Lei W., Derecskei-Kovacs A., Zhang R.* Ab initio study of OH addition reaction to isoprene. *J. Chem. Phys.* 2000. **113**, no. 13: 5354-5360.
265. *Соловьев М.Е., Шумилов И.В.* Квантово-химическое исследование разрушения молекул низкомолекулярных аналогов звеньев цис- и транс-полиизопрена при растяжении за концевые атомы. *Высокомолек. соедин. Сер. Б.* 2006. **48** № 10: 1921-1924.
266. *Кирпичников П.А., Аверко-Антонович Л.А., Аверко-Антонович Ю.О.* Химия и технология синтетического каучука. Л.: Химия, 1975: 480.
267. *Бойко В.П., Дьякова А.Н.* Термохимия инициирования полимеризации диенов в растворах спиртов под действием пероксида водорода. Реакции роста и обрыва цепи. *Вопросы хим. хим. технол.* 2010. № 2: 42-48.
268. *Vilar W. D., Menezes S. M. S., Akcelrud L.* Characterization of hydroxyl-terminated polybutadiene. I. NMR analysis of hydroxylated end groups. *Polym. Bull.* 1994. **33**, No. 4: 557-561.

269. *Савада Х.* Термодинамика полимеризации. М.: Химия, 1979: 312.
270. *Ван Кревелен Д.В.* Свойства и химическое строение полимеров. М.: Химия, 1976: 416.
271. *Багдасарьян Х.* Теория радикальной полимеризации. М.: Наука, 1966: 300.
272. *Йоши Р., Зволинский Б.* Теплоты полимеризации, их физический смысл и связь со строением мономеров. Полимеризация виниловых мономеров Ред. Д. Хэм. М.: Химия, 1972: 312.
273. *Flory P. J.* Effect of Cross-Linking and Branching on the Molecular Constitution of Diene Polymers. J. Am. Chem. Soc. 1947. **69**, no. 11: 2893-2899.
274. *Gobran R.H., Berenbaum M.B., Tobolsky A.V.* Bulk Polymerization of Isoprene: Kinetic Constants from the Dead-End Theory. J. Polym. Sci. 1960. **46**, no. 161: 131-140.
275. *Brosse J.-C., Legeay G., Lenain J.-C., Bonnier M.* Synthese par voie radicalaire de polymers a extremités hydroxylees, 6. Etude des reactions de transfer. Makromol. Chem. 1978. **179**, no. 1. 75-85.
276. *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. Т. **35**, № 1. 83-87.
277. *Atkinson R.* Kinetics and Mechanisms of the Gas-Phase Reactions of the Hydroxyl Radical with Organic Compounds under Atmospheric Conditions. Chem. Rev. 1986. **86**, No. 1: 69-201.
278. *Crowell R.A., Lian R., Sauer M.C., Oulianov D.A., Shcrob I.A.* Geminate recombination of hydroxyl radicals generated in 200 nm photodissociation of aqueous hydrogen peroxide. Chem. Phys. Lett. 2004. **383**, no. 5-6: 481-485.
279. *Grant R.D., Rizzardo E., Solomon D.H.* Reactions of Hydroxyl Radical with Polymerizable Olefins. J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. 1985: 379-384.
280. *Дмитриева Т.С., Валуев В. И., Фрайштадт В. Я., Шибанова Р. В.* Взаимосвязь молекулярно-массового распределения и условий синтеза

олигобутадиенов, полученных на перекиси водорода. Пром-сть синт. каучука. 1984. № 11: 4-6.

281. *Papagni C., Arey J., Atkinson R.* Rate constant for the gas-phase reaction of OH radicals with a series of unsaturated alcohols. *Int. J. Chem. Kinet.* 2001. **33**, no. 2: 142-147.

282. *Abuin E.B., Lissi E.A., Avaria L.* Effect of pH on the Behavior of Hydrogen Peroxide as an Inhibitor or Chain Transfer. *J. Polym. Sci.: Polym. Lett.* 1988. **26**, no. 12: 501-503.

283. *Штамм Е.В., Скурлатов Ю.И., Каранутадзе Т.М., Кириш Ю.Э., Пурмаль А.П.* Определение абсолютных значений констант скорости роста и обрыва при полимеризации N-винилпирролидона в водном растворе методом вращающегося сектора. *Высокомол. соедин. Сер. Б.* 1980. **22**, № 6: 420-424.

284. *Каранутадзе Т. М., Шумский В. И., Скурлатов Ю. И., Кириш Ю. Э.* Радикальная полимеризация винилпирролидона в присутствии перекиси водорода в различных растворителях. *Высокомол. соедин. Сер. Б.* 1982. **24**, № 4:305-309.

285. А. с. 755800 СССР, МКИ 3C08F 26/10. Способ получения низкомолекулярных гомо- или сополимеров N-виниллактамов / *Ю.Э. Кириш, Т.М. Каранутадзе, П.М. Кочергин, Ю.Ю. Байрамов, В.И. Шумский, Ю.И. Скурлатов, А.В. Ермолаев, Т.Н. Сусь, А.Т. Кирсанов, В.Г. Родионов.* Опубл. 15.08.80, бюл. № 30.

286. *Хавкинс Э.Дж.Э.* Органические перекиси, их получение и реакции. М.-Л.: Химия, 1964: 536.

287. *Карножицкий В.* Органические перекиси. М.: ИЛ, 1961: 154.

288. *Schirmann J.P., Delavarenne S.Y.* Hydrogen Peroxide in Organic Chemistry. Lyon: Produits Chimique Ugine Kuhlmann, 1984: 211.

289. *Сухонар П.А., Зубко Б.И.* Распад перекиси водорода на радикалы под действием трихлоруксусной кислоты в циклогексаноле. *Укр. хим. ж.* 1980. **46**, № 4: 399-402.

290. Сулимов А.В., Данов М., Овчарова А.В., Флид В.Р., Брук Л.Г. Кинетическая модель эпексидирования аллилового спирта пероксидом водорода на силикалите титана TS-1. Кинетика и катализ. 2017. **88**, № 6: 688-694.

291. Замойская Л.В., Денисов В.М., Якиманский А.В., Згонник В.Н., Скворцевич Э.П., Виноградова И. Механизм реакций взаимодействия алкильных и бензоатных радикалов с диеновыми каучуками. Высокомол. соедин. Сер. А. 1998. **40**, № 4: 557-564.

292. Бродский А.И., Походенко В.Д., Куц В. Исследование ассоциации методом ЯМР. Успехи химии. 1970. **39**, № 5: 753-772.

293. Патент на корисну модель 113304 Україна, МПК 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.

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

295. Дмитриева Т.С., Валуев В.И., Тиме Т.А., Мачевская Е.Л., Шляхтер Р.А. РТФ олигобутадиенов, полученных в процессе радикальной полимеризации с применением смеси инициаторов. Пром-сть синт. каучука. 1980. № 10: 16-18.

296. Бойко В. П., Грищенко В. К. Расчет функциональности олигомеров при использовании смесей инициаторов с разной функциональностью. Пласт. массы. 2012. № 3: 26-28.

297. А. с. СССР 171961. Валуев В.И., Дмитриева Т.С., Фрайштадт В.Я., Бойко В.П., Белов И.Б., Грищенко В.К., Шляхтер Р.А., Калаус А.Е., Соловьева Н.А., Лейзерович М.Ю., Медова Р.В. Опубл. 5.04.82.

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

299. *Физер Л., Физер М.* Органическая химия. **1.** М.: Химия, 1969: 525.
300. А. с. 374333 СССР, МКИ С08f 3/16. Способ получения карбоцепных олигомеров / *Ю.Л. Спирин, В.К. Грищенко, Г.И. Кочетова.* Оpubл. 20.03.73, бюл. № 15.
301. Заявка 52-22796 Япония, МКИ С08F 36/04. Способ получения полимеров сопряженных диенов / *Н. Иномата, Митисима, К. Касахара.* Оpubл. 20.06.77.
302. *Казарновский И.А.* О механизме самопроизвольного распада перекиси водорода в водных растворах. Докл. АН СССР. 1975. **221**, № 2: 353-356.
303. *Ермольчук Л.В., Бойко В.П., Грищенко В.К., Лебедев Е.В., Гусев Ю.К., Забористов В.Н.* Кинетика ацетилирования гидроксильных групп в олигодиенах, полученных модификацией нефункциональных каучуков меркаптоэтанолом и пероксидом водорода. Полімер. журн. 2008. **30**, № 1: 76-80.
304. *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.
305. *Валуев В.И., Панова Л.П., Шляхтер Р.А., Салнис К.Ю.* Распределение по типу функциональности промышленных гидроксилсодержащих олигодиенов и свойства их вулканизатов. Пром. синт. каучука. 1978. № 7: 10-11.
306. *Робертс Дж., Касерио М.* Основы органической химии. **1.** М.: Мир, 1968: 592.
307. Заявка 61-12707 Япония, МКИ С08F 136/04. Получение гидроксилсодержащих жидких диеновых полимеров / *Х. Симада.* Оpubл. 21.01.86.
308. *Грищенко В.К., Бойко В.П., Кондратюк А.З., Дышлова Т.И.* Синтез низькомолекулярних рідких каучуків радикальною полімеризацією продуктів піролізу нафти. Доповіді НАН України 1996. № 10: 123-126.
309. *Ramos V.D., da Costa H.M., Soares V.L.P., Nascimento R.S.V.* Hybride composites of epoxy resin modified with carboxyl terminated polybutadiene acrylonitrile copolymer and fly ash microspheres. Polymer Test. 2005. **24**, no.2: 219-226.

310. Антипова В.Ф., Коренная А.Б., Салнис К.Ю., Громова Л.Н., Негорюева В.Ф. Модификация гидроксилсодержащего каучука с помощью изометилтетрагидрофталевого ангидрида. Пром-сть синт. каучука. 1981. № 1: 19-21.

311. Цветковский И.Б., Гуменюк А.Г. Кинетика модификации олигоэфирдиола метилтетрагидроизофтальевым ангидридом. Каучук и резина. 1989. № 7: 15-17.

312. Патент на корисну модель 68758 Україна, МПК C08J 163/02. Клейова композиція / А.Ю. Філіпович, В.К. Грищенко, Л.В. Єрмольчук, В.П. Бойко, Г.Б. Грузевич. Опублік. 10.04.2012, бюл. № 7.

313. Анисимов Ю.Н., Колодяжный А.В. Процессы отверждения и композиционные материалы на основе эпоксиуретановых смол с повышенной ударной прочностью. Пласт. массы. 1997. № 1: 44-46.

314. Ramos V.D., da Costa H.M., Soares V.L.P., Nascimento R.S.V. Modification of epoxy resin: a comparison of different types of elastomer. Polymer Testing. 2005. **24**, no. 3: 387–394.

315. Barcia F.L., Soares B.G., Sampaio I. Adhesive Properties of Epoxy Resin Modified by End-Functionalized Liquid Polybutadiene. J. Appl. Polym. Sci. 2004. **93**: 2370-2378.

316. Заявка 62-86012 Япония, МКИ4 C 08 F 236/04, C 08 A 4.30. Получение жидких сополимеров диенов / Окамото К., Фудзин И. Опубл. 20.04.87.

317. Синтез и применение глицидилметакрилата. Темат. обзор. М., 1979 (Серия: «Промышленность синтетического каучука»).

318. Utracki L.A. Compatibilization of polymer blends Canad. J. Chem. Eng. 2002. **80**, no. 6: 1008-1016.

319. Shomoto K., Yamagushi H., Yamashita S., Kojiya S., Okamoto H., Sakuramoto Y., Yamamoto Y., Yamada M., Sakon T. Сшивание и армирование жидкого полибутадиена мономером. VII. Сшивание посредством глицидилметакрилата аддуктов жидкого полибутадиена с ангидридами кислот. Нихон гому кёкайси, Nippon gomu kyokaishi, J. Soc. Rubber Ind. Jap. 1978. **51**, no. 3: 187-193.

320. *Rajalingman P., Sharpe J., Baker W.* Ground rubber tire/thermoplastic composites: Effect of different ground rubber tires. *Rubb. Chem. Technol.* 1993. **66**, no. 4: 664-677.

321. *Takahara Y., Nakanishi Y., Yamashita Y., Ohtani H., Nakashima Y., Luo Y. F., Ando T., Tsuge S.* Investigation of the end groups of polymers/macromonomers by radical chain transfer reactions. *Macromolecules.* 1991. **24**, no. 9: 2493-2497.

322. *Хачапуридзе Н.А., Покровская В.Л., Калинина Л., Рясная Р.П., Барштейн Р., Рыжакова Л.В.* Определение гидроксильных групп в продуктах, содержащих эпоксидные группы. *Пласт. массы.* 1969. № 4: 57-59.

323. *Прилежаева Е.Н.* Реакция Прилежаева. Электрофильное окисление. М.: Наука, 1974: 332.

324. *Ferrero F.* Calorimetric analysis of the cross-linking reaction of epoxidized polybutadienes, *J. Thermal Anal. and Calorimetry.* 2006. **83**, no. 2: 373-378.

325. *Zuchowska D.* Polybutadiene modified by epoxidation. 1. Effect of polybutadiene microstructure on the reactivity of double bonds. *Polymer.* 1980. **21** no. 5: 514-529.

326. *Зильберман Е.Н.* Реакции нитрилов. М.: Химия, 1972: 448.

327. *Ли Дж.Дж.* Именные реакции. Механизмы органических реакций. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. 2006: 642.

328. *Грищенко В.К., Ермольчук Л.В., Бойко В.П., Лебедев Е.В.* Модифікація коолігомерів ізопрену та акрилонітрилу пероксидом водню з метою введення епоксидних груп. *Полімер. журн.* 2009. **31**, №2: 171-174.

329. *Валуев В.И., Синайский А.Г., Грасинская Б., Шляхтер Р.А., Петров Г.Н.* Исследование процесса синтеза олигомерных эпоксиуретанов. *Синтез и физ.-хим. полимеров.* 1973. № 12: 32-36.

330. *Kine B.B., Novak R.M.* Acrylic and Methacrylic esters. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology.* Wiley: New York, 1985: 234-305.

331. Патент на корисну модель 52062 Україна, МПК C08L 23/06. Полімерна композиція "Тумопласт" / Л.В. Єрмольчук, В.П. Бойко, В.К.

Грищенко, С.В. Лебедев, В.Д. Мишак. Опубл. 10.08.2010, бюл. № 15.

332. *Туторский И.А., Покидько Б.В.;* Эластомерные нанокompозиты со слоистыми силикатами. I. Структура слоистых силикатов, строение и получение нанокompозитов. *Каучук и резина.* 2004. № 5: 23-30; II. 2004. № 6: 33-36.

333. *Ворончихин В.Д., Дубков К.А., Иванов Д.П., Семиколонов С.В., Ершов Д.В., Ильин И.А., Панов Г.И.* Влияние добавки низкомолекулярных каучуков на свойства смесей и резин. 1. Модификация композиций на основе бутадиенового каучука. *Каучук и резина.* 2009. № 3: 25-28.

334. *Yehia A.A., Mull M.A., Izmail M.N., Hefny Y.A., Abdel-Bary E.M.* Effect of chemically modified waste rubber powder as a filler in natural rubber vulcanizates. *J. Appl. Polym. Sci.* 2004. **93**, no. 1: 30-36.

335. *Гусев Ю.К., Глуховской В., Юдин В.П., Швецова Е.А.,* Низкомолекулярные полидиены. Синтез, свойства, модификация, применение *Каучук и резина.* 2009. № 2: 15-17.

336. *Грищенко В.К., Бойко В.П., Ермольчук Л.В., Ващенко Ю.Н.* Использование олигомерных каучуков для модификации резиновой крошки в композициях резин и резинопластов. *Композитные материалы.* 2011. 5, № 2: 33-37.

337. *Серенко О.А., Баженов С.Л., Крючков А.Н., Авинкин В.С., Будницкий Ю.М.* Резинопласты – новый класс дисперсно-наполненных композиционных материалов. *Хим. пром. сегодня.* 2003. № 7: 34-39.

338. *Nevatia P., Banerjee T. S., Dutta B., Jha A., Naskar A. K., Bhowmick A. K.* Thermoplastic Elastomers from Reclaimed Rubber and Waste Plastics. *J. Appl. Polym. Sci.* 2002. **83**, No. 7: 2035-2042.

339. *Brewis D.M., Briggs D.* Adhesion to polyethylene and to polypropylene (Review). *Polymer.* 1981. **22**, No. 1: 7-16.

340. *Толстова О.Н., Пичугин А.М., Коссо Р.А., Титова Т.В.* Свойства шунгитовых наполнителей различных месторождений и их влияние на свойства резин. *Каучук и резина.* 2008. № 4: 22-26.

341. *Ушмарин Н. Ф., Кольцов Н. И.* Освоение новых шунгитовых наполнителей в производстве РТИ. *Каучук и резина* 2008. №4. С. 26-30.

342. Вакал С.В., Золотарев А.Е., Ефименко Н.Г., Рахманова Е.Л. Применение шунгита в ЛКМ. Лакокрасочные материалы. 2009. № 3: 44-45.
343. Rozhkova N. N. Composite Interfaces. 2001. **8**. no. 3-4: 307.
344. Патент на корисну модель № 85332 (UA) Україна, C08K 3/00. Полімерна композиція. / В.П. Бойко, В.К. Грищенко, Є.В. Лебедєв, Є.А. Дзюра, Г.Б. Грузевич, Г.А. Козлова. Опубл. 11.11.2013, бюл. № 21.
345. Патент на корисну модель № 101715 (UA) Україна, C08L 9/00. Полімерна композиція. / В.П. Бойко, Т.В. Дмитрієва, В.К. Грищенко, В.Д. Мишак, Є.В. Лебедєв, П.В. Козяков, С.К. Кримовська, Г.М. Невмержицька. Опубл. 25.04.2018, бюл. № 8.
346. Митусова Т.Н., Калинина М.В., Данилов А.М. Биодизельные топлива. Нефтепереработка и нефтехимия. 2004. № 2: 16-20.
347. Гаца Є. Гліцерінова фаза після виробництва біодизелю – відходи чи цінна сировина. Ринок інсталяцій. 2007. № 7-8: 63-64.
348. А. с СССР 1229214, кл. C09 D 3/72. Композиция для покрытия / В.П.Медведев, Д.В. Медведев, А.В. Нистратов, В.А. Лукасик. Опубл. 23.06.86. бюл. № 17.
349. Кипарисов С.С., Либенсон Г.А. Порошковая металлургия. М.: Металлургия, 1980: 495.
350. А. с. 1295603 СССР, МКИ⁴B22F, 1/00. Способ подготовки порошков твердых сплавов к прессованию / В.К. Грищенко, В.П. Бойко, В.О. Мовчан, В.И. Мельник, М.А. Калия, Ю.В. Данилец, И.Б. Белов, В.Ю. Фрайштадт, Е.Н. Баранцевич, Н.Г. Виденина. Опубл. 08.11.86.
351. А. с. 1547947 СССР. МКИ⁵B22F, 1/00. Способ подготовки порошковой шихты твердых сплавов к прессованию / В.К. Грищенко, В.П. Бойко, М.А. Калия, Ю.В. Данилец, В.И. Мельник, Е.И. Свистова, Н.Г. Виденина, Л.П. Позднякова. Опубл. 07.03.90, бюл. № 9.
352. Кремень З.И., Юрьев В.Г., Бабошкин А.Ф. Технология шлифования в машиностроении. СПб.: Политехника, 2007: 435.

353. А. с. 712431 СССР, МКИ²С09G, 1/02. Абразивная паста / Г.А. Гороховский, В.О. Мовчан, М.И. Дудник, В.К. Грищенко, В.П. Бойко, А.В. Ангелова. Опубл. 30.01.80, бюл. № 4.

354. Внедренные изобретения. 1982, № 4: 131.

355. А. с. 1362738 СССР. МКИ⁴С09G, 1/02. Абразивная паста / Н.Д. Брюзгина, Т.В. Дмитриева, В.И. Рачков, Н.Д. Трифонов, В.К. Грищенко, В.П. Бойко, Ю.М. Рубин, О.В. Романов, М.Е. Андрачник. Опубл. 30.12.87, бюл. № 48.

356. Наука для космической промышленности. Информационный бюлетьень Координационного совета по организации совместных работ ГП «КБ «Южное» и научных учреждений НАН Украины. 2018. № 2: 75-78.

357. Mackenzie J. Considerations to the Safe Design Processes Using Hydrogen Peroxide and Organics. Plant/Operations Progress. 1991. **10**, no. 3: 164-170.

358. Королькова М. Д., Баранцевич Е. Н., Маслий Л. Радиальная полимеризация диеновых углеводородов в присутствии перекиси водорода и растворителя. 1. Эффективность инициирования и скорость разложения H₂O₂ при олигомеризации в металлической аппаратуре. Синтез и физ.-хим. полимеров. 1970. Вып. 6: 16-20.

359. Jankova K., Kamenski D., Gotcheva V., Koffinov P. Hydroxyl-Terminated Polybutadiene. I. A Study of the Polymerization of Butadiene in the Presence of Hydrogen Peroxide. J. Appl. Polym. Sci. 1997. **64**, no. 13: 2491-2496.

ДОДАТКИ

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. (*Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні завдання, виконання частини експериментальної роботи, обговорення й узагальнення результатів, участь у написанні глави книги*).

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. (*Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні завдання, виконання частини експериментальної роботи, обговорення й узагальнення результатів, участь у написанні статті*).

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. (*Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні завдання, виконання частини експериментальної роботи, обговорення й узагальнення результатів, участь у написанні статті*).

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. (*Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні завдання, виконання частини експериментальної роботи, обговорення й узагальнення результатів, участь у написанні статті*).

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

(*Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні завдання, обговорення й узагальнення результатів, участь у написанні статті*).

6. Бойко В.П., Грищенко В.К. К определению параметров инициирования в радикальной полимеризации. Высокомол. соедин. Сер. А. 1983. **25**, № 9: 2006-2008. (*Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні завдання, виконання експериментальної роботи, обговорення й узагальнення результатів, участь у написанні статті*).

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. (*Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні завдання, виконання частини експериментальної роботи, обговорення й узагальнення результатів, участь у написанні статті*).

8. Boiko V.P., Grishchenko V.K. Determination of hydroxyl groups in polymers. Acta Polymerica. 1985. **36**, № 9: 459-472. (*Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні завдання, виконання частини експериментальної роботи, обговорення й узагальнення результатів, участь у написанні статті*).

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. (*Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні завдання, виконання частини експериментальної роботи, обговорення й узагальнення результатів, участь у написанні статті*).

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. (*Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні завдання, виконання частини експериментальної роботи, обговорення й узагальнення результатів, участь у написанні статті*).

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. (*Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні завдання, виконання частини експериментальної роботи, обговорення й узагальнення результатів, участь у написанні статті*).

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**). (*Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні завдання, виконання частини експериментальної роботи, обговорення й узагальнення результатів, участь у написанні статті*).

13. Грищенко В.К., Бойко В.П., Кондратюк А.З., Дишлова Т.И. Синтез низкомолекулярных рідких каучуків радикальною полімеризацією продуктів піролізу нафти. Доповіді НАН України. 1996. №10: 123-126. (*Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні завдання, виконання частини експериментальної роботи, обговорення й узагальнення результатів, участь у написанні статті*).

14. Бойко В.П. Активация пероксида водорода как инициатора радикальной полимеризации. Композ. полім. матер. 2002. 24, № 2: 67-77. (*Особистий внесок здобувача: формулювання завдання, виконання експериментальної роботи, узагальнення результатів, написання статті*).

15. Грищенко В.К., Бойко В.П. Жидкие каучуки – актуальность, перспективы производства. Хім. пром. України. 2004. № 4: 11-16. (*Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні завдання, виконання частини експериментальної роботи, обговорення й узагальнення результатів, участь у написанні статті*).

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. (*Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні завдання, виконання частини експериментальної роботи, обговорення й узагальнення результатів, участь у написанні статті*).

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. (*Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні завдання, виконання частини експериментальної роботи, обговорення й узагальнення результатів, участь у написанні статті*).

18. Бойко В.П. Термохимический анализ реакций передачи цепи при олигомеризации диенов в присутствии пероксида водорода. *Высокомолекуляр. соедин. Сер. А.* 2005. **47**, № 12: 2081-2087. (**Scopus**). (*Особистий внесок здобувача: формулювання завдання, виконання експериментальної роботи, узагальнення результатів, написання статті*).

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. (*Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні завдання, виконання частини експериментальної роботи, обговорення й узагальнення результатів, участь у написанні статті*).

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. (*Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні завдання, виконання частини експериментальної роботи, обговорення й узагальнення результатів, участь у написанні статті*).

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. (*Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні завдання, виконання частини експериментальної роботи, обговорення й узагальнення результатів, участь у написанні статті*).

22. Бойко В.П. Определение порядков реакции полимеризации изопрена, инициированной пероксидом водорода, в растворе изопропилового спирта. Доп. НАН України. 2008. № 2:140-144. (*Особистий внесок здобувача: формулювання завдання, виконання експериментальної роботи.*

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**). (*Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні завдання, виконання частини експериментальної роботи, обговорення й узагальнення результатів, участь у написанні статті*).

24. Бойко В.П., Дьякова А.Н. Термохимия инициирования полимеризации диенов под действием пероксида водорода. Вопросы хим. хим. технол. 2010. № 1: 39-46. (*Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні завдання, обговорення й узагальнення результатів, участь у написанні статті*).

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. (*Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні завдання, виконання частини експериментальної роботи, обговорення й узагальнення результатів, участь у написанні статті*).

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. (*Особистий внесок здобувача: формулювання завдання, виконання експериментальної роботи, узагальнення результатів, написання статті*).

27. Бойко В.П., Грищенко В.К., Грузевич А.Б., Козлова Г.А. Кинетическое ацетилирование гидроксилсодержащих олигодиенов. Полімер. журн. 2010. **32**, № 2: 171-177. (*Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні завдання, виконання частини експериментальної роботи, обговорення й узагальнення результатів, участь у написанні статті*).

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. (*Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні завдання, виконання частини експериментальної роботи, обговорення й узагальнення результатів, участь у написанні статті*).

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. (*Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні завдання, виконання частини експериментальної роботи, обговорення й узагальнення результатів, участь у написанні статті*).

30. Бойко В.П., Грищенко В.К. Пероксид водорода в хімії каучука. Хім. пром. України. 2011. № 3: 65-79. (*Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні завдання, виконання частини експериментальної роботи, обговорення й узагальнення результатів, участь у написанні статті*).

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. exper. химия. 2011. **47**, № 3: 152-155. (**Scopus**). (*Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні завдання, обговорення й узагальнення результатів, участь у написанні статті*).

32. Бойко В.П., Грищенко В.К. Расчет функциональности олигомеров при использовании смесей инициаторов. Пласт. массы. 2012. № 3: 26-28. (**Scopus**). (*Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні завдання, виконання розрахунків, обговорення й узагальнення результатів, участь у написанні статті*).

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**). (*Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні завдання, виконання частини експериментальної роботи, обговорення й узагальнення результатів, участь у написанні статті*).

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. (*Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні завдання, виконання частини експериментальної роботи, обговорення й узагальнення результатів, участь у написанні статті*).

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. (*Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні завдання, виконання частини експериментальної роботи, обговорення й узагальнення результатів, участь у написанні статті*).

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. (*Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні завдання, виконання частини експериментальної роботи, обговорення й узагальнення результатів, участь у написанні статті*).

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. (*Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні завдання, виконання частини експериментальної роботи, обговорення й узагальнення результатів, участь у написанні статті*).

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. (*Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні завдання, виконання частини експериментальної роботи, обговорення результатів, участь у написанні статті*).

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. (*Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні завдання, виконання частини експериментальної роботи, обговорення результатів, участь у написанні статті*).

40. Бойко В.П. Кинетические особенности реакции уретанообразования гидроксилсодержащих олигодиенов. Полімер. журн. 2015. **37**, № 2: 115-130. (*Особистий внесок здобувача: формулюванні завдання, виконання експериментальної роботи і розрахунків, узагальнення результатів, написання статті*).

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. (*Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні завдання, виконання частини експериментальної роботи, обговорення й узагальнення результатів, написання статті*).

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. (*Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні завдання, виконання частини експериментальної роботи, обговорення й узагальнення результатів, участь у написанні статті*).

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**). (*Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні завдання, виконання частини експериментальної роботи, обговорення й узагальнення результатів, участь у написанні статті*).

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**). (Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні завдання, виконання частини експериментальної роботи, обговорення й узагальнення результатів, участь у написанні статті).

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 «Еластомеры: 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., Агеева 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 – Черногловка – 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 (Черногловка, 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 олигобутadiens 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», ARGIP-10 (Львів, 19-21 травня 2020): 326-329.

62. А. с. № 712431, СССР, С08J 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. Оpubл. 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. Оpubл. 08.11.86.

64. А. с. № 1362738 СССР. С09G, 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., Андраник М.Е. Оpubл. 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. Оpubл. 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. Оpubл. 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 групами. *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.

Відомості про впровадження розробок по матеріалах дисертації.

Рідкий каучук ОРД та інші рідкі каучуки були використані при виробництві деталей із твердих сплавів на Дослідному виробництві Інституту надтвердих матеріалів АН УРСР. Впровадження підтверджено такими документами:

1. Акт від 06.04.1987 р. про апробацію способу підготовки порошків до пресування, випуск в виробничих умовах партії матриць для синтезу алмазів в кількості 200 штук.

2. Акт від 09.11.1988 р. про випуск, передачу в експлуатацію і випробування в виробничих умовах дослідної партії твердосплавних деталей апаратів високого тиску для спікання алмазно-твердосплавних пластин з очікуваним економічним ефектом на 1 т виробів біля 5000 карбованців.

3. Відгук-висновок від 03.11.1989 р. про випробування дослідної партії пластифікаторів в кількості 300 кг з рекомендацією для впровадження на підприємствах галузі.

4. Лабораторний технологічний регламент отримання карбоксилвмісного олігобутадієну (1985 р.).

5. Технічні умови на олігодієн карбоксилвмісний СКДП-К ТУ 193.030-88 (1988 р.).

6. Інформація про впровадження абразивної пасти, яка містить олігобутадієн ОРД, на Сизранському ВО «Пластик», Куйбишевська область, Російська Федерація (Бюлетень «Внедренные изобретения», 1982, № 3, с. 131.)

7. Інформація про участь у виконанні робіт по синтезу рідких каучуків з кінцевими функціональними групами як компонента зв'язуючого високоенергетичних твердих ракетних палив (Наука для космічної промисловості. Інформаційний бюлетень Координаційної ради з організації спільних робіт ДП «КБ «Південне» і наукових установ НАН України. 2018. № 1: 75-78).

8. Лабораторний технологічний регламент синтезу дієнового каучуку з гідроксильними групами (2016 р.).

9. Технологічна схема цеху виробництва олігобутадієну з кінцевими гідроксильними групами.