



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2012121964/04, 29.05.2012

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
29.05.2012

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 29.05.2012

(43) Дата публикации заявки: 10.12.2013 Бюл. № 34

(45) Опубликовано: 20.10.2014 Бюл. № 29

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: Курочкин С.А., Силантьев М.А., Перепелицина Е.О., Березкин М.П., Батурина А.А., Грачев В.П., Королев Г.В. "Синтез высококорветвленных полимеров методом трехмерной радикальной полимеризации в присутствии кислорода" **ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ**, Серия Б, 2012, том.54, N4, стр.623-634. US 2006/0106178 A1, 18.05.2006. SU 826959 A3, 30.04.1981

Адрес для переписки:

142432, Московская обл., г. Черноголовка, пр-кт Академика Семенова, 1, ФГБУН ИПХФ РАН, Директору ИПХФ РАН, академику С.М. Алдошину

(72) Автор(ы):

Силантьев Михаил Александрович (RU),
Курочкин Сергей Александрович (RU),
Грачев Вячеслав Петрович (RU),
Перепелицина Евгения Олеговна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химической физики Российской Академии наук (ИПХФ РАН) (RU)

(54) РАЗВЕТВЛЕННЫЙ ПОЛИМЕР И СПОСОБ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ

(57) Реферат:

Настоящее изобретение относится к разветвленным полимерам и способам их получения. Описан разветвленный полимер, состоящий из 50-99.8 мас.% (от массы полимера) звеньев, образованных стиролом и/или α -замещенными алкил стиролами - α -метил-стирол, α -изопропил-стирол и/или алкил стиролами с замещением в бензольном кольце - 4-метил-стирол, 3-метил-стирол, 2,5-диметил-стирол, п-трет-бутил-стирол, о-этил-стирол, м-этил-стирол, п-этил-стирол и/или галогензамещенными стиролами - 4-хлор-стирол, 4-бром-стирол, 0.2-50 мас.% звеньев, образованных изомерами дивинилбензола и/или его замещенными

аналогами - о-дивинилбензол, м-дивинилбензол, п-дивинилбензол, и 0.0001-3.52 мас.% пероксидных и/или гидропероксидных групп, при этом массовая доля в нем атомов кислорода, находящихся в составе функциональных групп, образовавшихся в результате радикально-цепного окисления мономера или полимера в присутствии кислорода - карбонильных, карбоксильных, кетонных, гидроксильных, пероксидных, гидропероксидных, простых эфирных, сложноэфирных групп, не более 21.0 мас.%. Также описаны варианты способов получения указанного выше разветвленного полимера, характеризующиеся тем, что способы

осуществляются в присутствии растворенного в жидкой фазе кислорода, концентрацию которого в жидкой фазе поддерживают не более чем 1.0×10^{-2} моль/л. Технический результат - получение разветвленных полимеров с низким

содержанием пероксидных групп и высокой молекулярной массой, что повышает их термическую стабильность и препятствует изменению физико-химических характеристик в процессе хранения и эксплуатации. 4 н. и 2 з.п. ф-лы, 8 ил., 2 табл., 5 пр.

RU 2 5 3 1 1 4 5 C 2

RU 2 5 3 1 1 4 5 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(19) **RU** (11) **2 531 145** (13) **C2**

(51) Int. Cl.

C08F 2/38 (2006.01)

C08F 212/08 (2006.01)

C08F 212/36 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: **2012121964/04, 29.05.2012**

(24) Effective date for property rights:
29.05.2012

Priority:

(22) Date of filing: **29.05.2012**

(43) Application published: **10.12.2013 Bull. № 34**

(45) Date of publication: **20.10.2014 Bull. № 29**

Mail address:

**142432, Moskovskaja obl., g. Chernogolovka, pr-kt
Akademika Semenova, 1, FGBUN IPKhF RAN,
Direktoru IPKhF RAN, akademiku S.M. Aldoshinu**

(72) Inventor(s):

**Silant'ev Mikhail Aleksandrovich (RU),
Kurochkin Sergej Aleksandrovich (RU),
Grachev Vjacheslav Petrovich (RU),
Perepelitsina Evgenija Olegovna (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federal'noe gosudarstvennoe bjudzhetnoe
uchrezhdenie nauki Institut problem
khimicheskoy fiziki Rossijskoj Akademii nauk
(IPKhF RAN) (RU)**

(54) BRANCHED POLYMER AND METHOD OF OBTAINING THEREOF

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: claimed invention relates to branched polymers and methods of their obtaining. Described is a branched polymer, consisting of 50-99.8 wt % (of the polymer weight) of units, formed by styrene and/or α -substituted alkyl styrenes - α -methylstyrene, α -isopropylstyrene and/or alkyl styrenes with substitution in a benzene ring - 4-methylstyrene, 3-methylstyrene, 2,5-dimethylstyrene, p-tert-butylstyrene, o-ethylstyrene, m-ethylstyrene, p-ethylstyrene and/or halogen-substituted styrenes - 4-chlorostyrene, 4-bromostyrene, 0.2-50 wt % of units, formed by isomers of divinylbenzene and/or its substituted analogues - o-divinylbenzene, m-divinylbenzene, p-divinylbenzene, and 0.0001-3.52 wt % of peroxide and/or hydroperoxide groups, with a weight part in it of oxygen atoms, present in the composition of functional

groups, formed as a result of a radical-chain monomer or a polymer oxidation in the presence of oxygen - carbonyl, carboxyl, ketone, hydroxyl, peroxide, hydroperoxide, ether, ester groups, not more than 21.0 wt %. Also described are versions of methods of obtaining the said branched polymer, characterised by the fact that the methods are realised in the presence of dissolved in a liquid phase oxygen, concentration of which in the liquid phase is supported at the level not higher than 1.0×10^{-2} mol/l.

EFFECT: obtaining branched polymers with low content of peroxide groups and high molecular weight, which increases their thermal stability and prevents from changing physical-chemical characteristics in the process of storage and exploitation.

6 cl, 8 dwg, 2 tbl, 5 ex

Настоящее изобретение относится к разветвленным полимерам и способу их получения, основанному на процессе радикальной полимеризации в присутствии кислорода. Разветвленные полимеры используются в качестве модификаторов полимерных материалов, реологических добавок, фоторезистов, а также носителей

низкомолекулярных или высокомолекулярных соединений.

Изменение архитектуры полимера от линейной до различных видов разветвленной (высокоразветвленной, сверхразветвленной, дендритоподобной) позволяет влиять на его свойства, не изменяя химической структуры мономерного звена. Полимеры разветвленной архитектуры по сравнению с линейными аналогами характеризуются

меньшей вязкостью их расплавов и растворов, повышенной локальной концентрацией функциональных групп и активностью при сорбции низко- и высокомолекулярных соединений. Данные свойства позволяют использовать их в качестве модификаторов полимерных материалов, реологических добавок, фоторезистов или эффективных сорбентов.

Из научной литературы известно большое число различных способов синтеза разветвленных полимеров {Музафаров А.М., Ребров Е.А.//Высокомолек. соед. С.2000. Т.42. №11. С.2015; Королев Г.В., Бубнова М.Л.//Высокомолек. соед. С.2007. Т.49. №7. С.1357}. Известные способы синтеза можно разделить на два основных класса: поликонденсационные (Kim Y.H., Webster O.W.//Polym. prepr. 1988. V.29. №2. P.310; Yan D., Gao C.//Macromolecules. 2000. V.33. №21. P.7693; Emrick T., Chang H.T., Frechet J.M.J.//Macromolecules. 1999. V.32. №19. P.6380; Liu J., Huang W., Pang Y., Zhu X., Zhou Y., Yan D.//Biomacromolecules. 2010. V.11. №6. P.1564; Fischer A.M., Frey H.//Macromolecules. 2010. V.43. №20. P.8539; Kong J., Schmalz T., Motz G., Muller A.H.E.//Macromolecules. 2011. V.44. №6. P.1280) и полимеризационные (Sato T., Sato N., Seno M., Hirano T.//J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2003. V.41. №19. P.3038; O'Brien N., McKee A., Sherrington D.C., Slark A.T., Titterton A.//Polymer. 2000. V.41. №15. P.6027; Пат. US 5767211 США; Пат. US 7498395 США; Hawker C.J., Frechet J.M.J., Grubbs R.B., Dao J.//J. Am. Chem. Soc. 1995. V.117. №43. P.10763; Zhang C., Zhou Y., Liu Q., Li S., Perrier S., Zhao Y.//Macromolecules. 2011. V.44. №7. P.2034; Koh M.L., Konkolewicz D., Perrier S.//Macromolecules. 2011. V.44. №8. P.2715).

Основными недостатками методов, основанных на реакциях поликонденсации, являются сложность синтеза исходных мономеров и малое их разнообразие. К полимеризационным способам относится радикальная полимеризация, которая обладает такими преимуществами, как легкая управляемость процессом (в соответствии с законами цепных реакций) и большой выбор многотоннажных мономеров (стирол и его производные, (мет)акрилаты, винилацетат и другие химические соединения с винильной группой). Основное препятствие при получении разветвленных полимеров радикальной полимеризацией, как и достоинства, обусловлено цепным механизмом процесса.

Для получения разветвленного полимера радикальной полимеризацией наряду с моновинильным мономером необходимо использовать разветвляющий мономер, содержащий как минимум две двойные связи. Однако при обычных условиях проведения радикальной сополимеризации этих мономеров гелеобразование происходит при конверсии около 1%, в результате, образуется нерастворимый и неплавкий сетчатый полимер. Чтобы увеличить критическую конверсию гелеобразования или полностью избежать образования сетчатого полимера необходимо использовать агенты, ограничивающие длину материальной цепи.

Известен способ получения полифункциональных сверхразветвленных полимеров радикальной полимеризацией ди- и три-виниловых мономеров в присутствии

катализаторов передачи цепи и не пероксидного инициатора (Патент США №5767211, опубл. 16.06.1998).

Известный способ позволяет получать сверхразветвленные полимеры с низкой вязкостью и высокой функциональностью, которые могут быть использованы в качестве компонентов автомобильных покрытий и фотоотверждаемых композиций.

К недостаткам способа можно отнести невозможность применения пероксидных инициаторов, необходимость использования дорогостоящих катализаторов передачи цепи. Кроме того, полученные полимеры могут содержать примеси катализатора передачи цепи, представляющего собой комплексы Co(II) и Co(III).

Известен способ получения различных винилбензолов радикальной полимеризацией в присутствии сшивающего агента и передатчика цепи, например меркаптана (Патент США №6353066, опубл. 05.03.2002).

Известный способ позволяет получать разветвленные или редко сшитые полимеры, имеющие высокую стабильность пены и пригодные для получения пенополимеров.

Среднемассовая молекулярная масса полученных полимеров M_w в зависимости от содержания сшивающего агента и передатчика цепи изменяется от 250000 до 735000.

Недостатками известного способа являются необходимость использования высоких концентраций передатчика цепи для подавления гелеобразования, включение «осколков» передатчика цепи в состав полимера.

Наиболее близкому к предлагаемому изобретению по сущности и достигаемому результату является способ синтеза разветвленных полимеров трехмерной радикальной полимеризацией в присутствии кислорода на основе стирола, изомеров этилстирола и изомеров дивинилбензола (Курочкин С.А., Силантьев М.А., Перепелицина Е.О., Березин М.П., Батурина А.А., Грачев В.П., Королев Г.В. // Высокомолек. соед. Б. 2012. Т.54. №4. С.623-634).

В известном способе ограничение длины материальной цепи осуществляется за счет участия в реакции радикальной полимеризации кислорода, растворенного в реакционной массе. Молекула кислорода с высокой скоростью взаимодействует с растущим полимерным радикалом, в результате чего, образуется пероксильный радикал. В случае окислительной полимеризации стиролоподобных мономеров, образующийся пероксильный радикал значительно активнее в реакциях передачи цепи, чем углеродцентрированный радикал. Интенсификация актов передачи цепи приводит к ограничению длины материальной цепи, что позволяет получать разветвленные полимеры с высоким выходом.

Авторы известного способа проводили процесс полимеризации при расходах кислорода около 2.7×10^4 моль/м³/ч (здесь и далее расход приведен к общему объему реакционной массы), что позволило в течение всего процесса поддерживать постоянную и близкую к насыщенной концентрацию кислорода в жидкой фазе 1.1×10^{-2} моль/л.

Известный способ позволяет получить разветвленные сополимеры стирола, этилвинилбензола и дивинилбензола с молекулярными массами $M_n=800-3200$ и $M_w=2300-59000$, содержанием углерода 68.9-71.4 мас.%, водорода 4.9-7.9 мас.% и кислорода 21.1-25.9 мас.% (согласно данным элементного анализа), практически не содержащие «подвешенных» двойных связей по окончании синтеза ($t=300$ мин) $[C=C]=(3-12) \times 10^{-5}$ моль/г и характеризующиеся значительным содержанием пероксидных групп $[O-O]=(1.2-5.1) \times 10^{-3}$ моль/г.

Недостатки известного способа обусловлены высокой концентрацией кислорода в

жидкой фазе, которая с одной стороны приводит к значительному уменьшению длины материальной цепи, но с другой стороны - к образованию полимеров с высоким содержанием пероксидных групп, характеризующихся низкой термической стабильностью и непостоянством физико-химических свойств при эксплуатации или хранении, а также существенной долей (около 50 мас.%) низкомолекулярной неразветвленной фракции.

Задачей настоящего изобретения является разветвленный полимер, состоящий из 50-99.8 мас.% (от массы полимера) звеньев, образованных стиролом и/или α -замещенными алкил стиролами - α -метил-стирол, α -изопропил-стирол и/или алкил стиролами с замещением в бензольном кольце - 4-метил-стирол, 3-метил-стирол, 2,5-диметил-стирол, п-трет-бутил-стирол, о-этил-стирол, м-этил-стирол, п-этил-стирол и/или галогензамещенными стиролами - 4-хлор-стирол, 4-бром-стирол, 0.2-50 мас.% звеньев, образованных изомерами дивинилбензола и/или его замещенными аналогами - о-дивинилбензол, м-дивинилбензол, п-дивинилбензол, и 0.0001-3.52 мас.% пероксидных и/или гидропероксидных групп, при этом массовая доля в нем атомов кислорода, находящихся в составе функциональных групп, образовавшихся в результате радикально-цепного окисления мономера или полимера в присутствии кислорода - карбонильных, карбоксильных, кетонных, гидроксильных, пероксидных, гидропероксидных, простых эфирных, сложноэфирных групп, не более 21.0 мас.%.

Поставленная задача была решена радикальной сополимеризацией, включающей стадии смешения, по крайней мере, одного монофункционального мономера, содержащего одну полимеризационноспособную двойную связь на молекулу, по крайней мере, одного полифункционального мономера, содержащего не менее двух полимеризационноспособных двойных связей на молекулу, и инициатора, радикальной полимеризации исходных веществ в присутствии растворенного в жидкой фазе кислорода, отличающийся тем, что концентрацию кислорода в жидкой фазе поддерживают не более 1.0×10^{-2} моль/л.

Разветвленный полимер содержит двойные связи, образовавшиеся в результате включения в цепь изомеров дивинилбензола и/или его замещенных аналогов только по одной двойной связи, не менее 1.2×10^{-4} моль/г.

Другим объектом настоящего изобретения является способ (варианты) получения разветвленного полимера, включающий стадии смешения, по крайней мере, одного монофункционального мономера из группы, включающей стирол, α -метил-стирол, α -изопропил-стирол, 4-метил-стирол, 3-метил-стирол, 2,5-диметил-стирол, п-трет-бутил-стирол, о-этил-стирол, м-этил-стирол, п-этил-стирол, 4-хлор-стирол, 4-бром-стирол, по крайней мере, одного бифункционального мономера из группы, включающей изомеры дивинилбензола и его замещенные аналоги - о-дивинилбензол, м-дивинилбензол, п-дивинилбензол, и инициатора, радикальной полимеризации исходных веществ в присутствии растворенного в жидкой фазе кислорода, отличающийся тем, что концентрацию кислорода в жидкой фазе поддерживают не более 1.0×10^{-2} моль/л.

При этом концентрация кислорода в жидкой фазе поддерживается не более 1.0×10^{-2} моль/л за счет понижения давления кислорода в газовой фазе, использования смеси кислорода с инертным газом или проведения реакции в среде, в которой равновесная концентрация кислорода в жидкой фазе при условиях синтеза не более 1.0×10^{-2} моль/л. Таким образом, появляется возможность получать растворимый разветвленный полимер с низким содержанием пероксидных групп, характеризующийся сравнительно большей термической стабильностью и постоянством физико-химических свойств при

эксплуатации или хранении, а также невысокой долей низкомолекулярной фракции.

В дальнейшем, для краткости, мономер, содержащий одну полимеризационноспособную двойную связь на молекулу, здесь и далее будет обозначен, как монофункциональный мономер, а мономер, содержащий не менее двух полимеризационноспособных двойных связей на молекулу, здесь и далее будет обозначен как полифункциональный мономер.

В результате радикальной полимеризации монофункционального и полифункционального мономеров при концентрации кислорода более 1.0×10^{-2} моль/л, как в способе прототипе, образуется содержащий большое количество пероксидных групп, нестабильный, низкомолекулярный полимер. В случае радикальной полимеризации упомянутых выше мономеров в отсутствие кислорода образуются длинные первичные полимерные цепи, что приводит к образованию сшитого, неплавкого и нерастворимого полимера при конверсии менее 1 мас. %.

В способе, заявленном в изобретении, ограничение длины материальной цепи осуществляется за счет участия в реакции радикальной полимеризации кислорода растворенного в реакционной массе. Как и в способе-прототипе, в случае радикальной полимеризации стиролоподобных мономеров в присутствии кислорода, ограничение длины материальной цепи обусловлено интенсификацией актов передачи цепи. Однако в случае не стиролоподобных мономеров образующийся пероксильный радикал имеет меньшую реакционную способность по отношению к мономеру в сравнении с углеродцентрированным радикалом, что также приводит к ограничению длины материальной цепи. Дополнительным фактором, способствующим ограничению длины материальной цепи, является распад пероксидных групп в составе полимера.

В качестве монофункционального мономера могут быть использованы: стирол; α -замещенные алкил стиролы - α -метил-стирол, α -изопропил-стирол; алкил стиролы с замещением в бензольном кольце - 4-метил-стирол, 3-метил-стирол, 2,5-диметил-стирол, п-трет-бутил-стирол, о-этил-стирол, м-этил-стирол, п-этил-стирол; галогензамещенные стиролы - 4-хлор-стирол, 4-бром-стирол.

В качестве полифункционального мономера могут быть использованы изомеры дивинилбензола и его замещенные аналоги - о-дивинилбензол, м-дивинилбензол, п-дивинилбензол. При получении разветвленного полимера может быть использован один полифункциональный мономер или смеси двух или более перечисленных выше соединений.

В качестве кислородсодержащего газа может быть использован кислород с содержанием основного вещества 98 об. % и более или смеси кислорода с, по крайней мере, одним инертным газом в различных пропорциях. В качестве инертного газа могут быть использованы азот, аргон, неон, ксенон, гелий или их смеси друг с другом.

Кислородсодержащий газ продувают над поверхностью реакционной массы и/или барботируют через нее непрерывно в течение всего процесса полимеризации. Для интенсификации процесса растворения кислородсодержащего газа в реакционной массе возможно использование перемешивающего устройства. Изменение и поддержание концентрации кислорода, растворенного в жидкой фазе, не более 1.0×10^{-2} моль/л осуществляют одним или комбинацией следующих приемов: понижением давления кислорода в газовой фазе; понижением парциального давления кислорода в газовой фазе за счет использования смеси кислорода с инертными газами; проведением реакции в среде, в которой равновесная концентрация кислорода в жидкой фазе при условиях синтеза не более 1.0×10^{-2} моль/л.

Инициирование процесса полимеризации может осуществляться посредством термического распада азосоединений, пероксидов и гидропероксидов. Кроме того, могут быть использованы окислительно-восстановительные реакции, протекающие с образованием свободных радикалов, а также термическое, фотохимическое или радиационно-химическое инициирование. В качестве инициаторов могут быть использованы: 2,2'-азо-бис-изобутиронитрил, 2,2'-азо-бис-(2-метил-бутиронитрил), 2,2'-азо-бис-(2,4-диметилвалеронитрил), пероксид лаурила, трет-бутил-пероксидекоаноат, перекись дибензоила, перекись кумола, трет-бутил-перокси-(2-этил-гексаноат) и трет-бутил-пероксибензоат.

Температуру процесса выбирают исходя из периода полураспада инициатора. Период полураспада инициатора при температуре синтеза должен быть в пределах от 15 мин до 20 часов, что обеспечит достижение высоких значений конверсии мономеров за время от 1 часа до 72 часов, в том числе в случае низких значений констант реакции роста цепи. Преимущественно процесс осуществляют при температуре от 20 до 95°C.

Радикальная полимеризация смеси мономеров может быть осуществлена любым известным способом, то есть в растворе, суспензии, эмульсии или массе. Однако предпочтительнее проводить полимеризацию в растворителе, содержащем подвижные атомы водорода. Растворитель может состоять из одного или смеси углеводородных соединений. В качестве растворителей могут быть использованы: ароматические соединения - бензол, толуол, о-ксилол, м-ксилол, п-ксилол, этилбензол, крезол, бензиловый спирт, хлорметилбензол, хлорбензол, о-дихлорбензол, м-дихлорбензол, п-дихлорбензол; алифатические соединения - гептан, гексан, октан, 1-хлор-бутен; спирты - этанол, н-бутанол, 2-пропанол, этилцеллозольв; кетоны - ацетон, диэтилкетон, метилэтилкетон, гексанон; сложные эфиры - этилацетат, этилглицоляцетат, бутилацетат, амилацетат.

В некоторых случаях необходимо останавливать процесс полимеризации до достижения определенного значения конверсии, например, с целью получения полимера с высоким содержанием «подвешенных» двойных связей или выделения полимера вблизи геля-точки. Реакция полимеризации может быть остановлена охлаждением реакционной массы известными приемами или добавлением ингибитора. В качестве ингибиторов могут быть применены: гидрохинон и его производные, например, метилгидрохинон; замещенные фенолы - 2,6-трет-бутил(4-нонилфенол), фенотиазин; трет-бутил-катехол.

Сущность настоящего изобретения поясняется далее с помощью примеров и чертежей.

На фиг.1 приведены хроматографические кривые полимеров, полученных в примере 1 при времени синтеза 30 (кривая 1), 60 (кривая 2) и 300 мин (кривая 3), детектируемые рефрактометром (RI) (а) и детектором многоугольного светорассеяния (MALLS) (б). Площади под кривыми нормированы к единице. По оси абсцисс отложен объем элюирования (V_r).

На фиг.2 приведены ИК-спектры полимеров, полученных в примере 1 при времени синтеза 30 (а) и 300 мин (б).

На фиг.3 приведены хроматографические кривые полимера, полученного в примере 2, детектируемые RI (кривая 1) и MALLS (кривая 2).

На фиг.4 приведены ИК-спектры полимера, полученного в примере 2 при времени синтеза 30 мин.

На фиг.5 приведены хроматографические кривые полимеров, полученных в примере 3 при времени синтеза 30 (кривая 1), 60 (кривая 2) и 300 мин (кривая 3), детектируемые RI (а) и MALLS (б). Площади под кривыми нормированы к единице.

На фиг.6 приведены ИК-спектры полимеров, полученных в примере 3 при времени синтеза 30 (а), 180 (б) и 300 мин (в).

На фиг.7 приведены хроматографические кривые полимера, полученного в примере 4, детектируемые RI (кривая 1) и MALLS (кривая 2).

На фиг.8 приведены хроматографические кривые полимера, полученного в примере 5, детектируемые RI (кривая 1) и MALLS (кривая 2). Экспериментальное осуществление изобретения представлено в следующих примерах.

Пример 1

Синтез разветвленного полимера проводят в реакционном сосуде, сообщаемом с атмосферой через конденсатор, оснащенный рубашкой для охлаждения или нагрева теплоносителем, механическим перемешивающим устройством и барботером. В реакционный сосуд загружают: смесь монофункциональных мономеров - стирол 38.28 мас.%, изомеры этилбензола 0.41 мас.%; полифункциональный мономер - изомеры дивинилбензола 1.63 мас.%; растворитель - о-ксилол 58.77 мас.%; инициатор - 2,2'-азо-бис-изобутиронитрил 0.91 мас.%. При интенсивном перемешивании через реакционную массу барботируют кислородсодержащий газ (смесь азота 95 об.% и кислорода 5 об.%) с расходом 2.05×10^3 моль/м³/ч в течение 10-30 мин. При непрерывном перемешивании и барботировании кислородсодержащего газа реакционную массу при помощи теплоносителя нагревают до температуры 95°C. При данной температуре реакционную массу выдерживают в течение заданного времени. Затем реакционную массу охлаждают до температуры 20-30°C и выделяют полимер сушкой при пониженном давлении. Поскольку в приведенных условиях не наблюдается гелеобразования, то в зависимости от времени синтеза можно получать полимеры с разной молекулярной массой, степенью разветвленности и содержанием пероксидных групп.

Выход полимера, отнесенный к начальной массе мономеров, свойства полученных полимеров в зависимости от времени синтеза представлены в табл.1 и 2. Хроматограммы и ИК-спектры полученных полимеров приведены на фиг.1 и 2 соответственно.

С увеличением времени синтеза наблюдается уширение молекулярно-массового распределения полимера, сопровождающееся появлением дополнительных мод и плеч в высокомолекулярной области хроматографической кривой (фиг.1). Фактически это является подтверждением того, что образуется разветвленный полимер. Поскольку длина первичной полимерной цепи будет мало изменяться с увеличением времени синтеза, то появление высокомолекулярных фракций может быть обусловлено только сшиванием первичных полимерных цепей друг с другом. Чем выше молекулярный вес, тем выше степень разветвления полимера, поскольку больше первичных полимерных цепей участвовало в его образовании. Кроме того, на наличие разветвленных макромолекул в полимерах, полученных заявленным способом, указывают данные, полученные с помощью детектора MALLS (фиг.1б и табл.2). Поскольку разветвленная макромолекула при одном и том же размере макромолекулярного клубка имеет большую молекулярную массу в сравнении с линейной, то значения молекулярных масс, определенные одноканальным методом (RI) с использованием полистирольной калибровки, в случае разветвленных полимеров, будут занижены. Двухканальный метод (RI + MALLS) не требует калибровки по линейным стандартам и позволяет определять абсолютные значения молекулярных масс для разветвленных полимеров. Чем больше разница между молекулярными массами определенными этими двумя методами, тем выше степень разветвленности полимера. При увеличении времени синтеза растет среднемассовая молекулярная масса образующегося полимера (табл.2), а различия в молекулярных массах, определенных RI и RI + MALLS, становится более

значительными. Таким образом, полимеры, полученные в примере 1, являются разветвленными, и степень разветвления растет с увеличением молекулярной массы.

ИК-спектр полимера, полученного при времени синтеза 30 мин (фиг.2а), близок к спектру сополимера стирола и дивинилбензола. Отличием является только широкая

полоса поглощения малой интенсивности с максимумом при 3450 см^{-1} , обусловленная наличием полиассоциатов гидроксильных групп. При увеличении времени синтеза (фиг.2б) на спектрах появляются дополнительные полосы поглощения слабой интенсивности в области 1700 и 1720 см^{-1} , относящиеся к колебаниям $\text{C}=\text{O}$ связи кетонных и альдегидных групп, соответственно {Miller A.A., Mayo F.R. // J. Am. Chem. Soc. 1956. V.78. P.1017}, а также наблюдается широкая полоса поглощения с максимумом при 1025 см^{-1} , относящаяся к колебаниям пероксидных групп в составе полимерной цепи {Miller A.A., Mayo F.R. // J. Am. Chem. Soc. 1956. V.78. P.1017; Kishore K. // J. Chem. Eng. Data. 1980. V.25. №1. P.92.}. Кроме того, стоит отметить, что на ИК-спектрах при 908 см^{-1} наблюдается полоса поглощения, обусловленная наличием подвешенных двойных связей в составе полимера, интенсивность которой падает с увеличением времени синтеза.

Пример 2

Полимеризацию проводят аналогично проведенной в примере 1, но в реакционный сосуд загружают: смесь монофункциональных мономеров - стирол 35.59 мас.%, изомеры этилбензола 0.95 мас.%; полифункциональный мономер - изомеры дивинилбензола 3.79 мас.%; растворитель - о-ксилол 58.76 мас.%; инициатор - 2,2'-азо-бис-изобутиронитрил 0.91 мас.%. Через 45 мин после начала синтеза происходит гелеобразование. Критическая конверсия гелеобразования, отнесенная к начальной массе мономеров $\text{Cg} \approx 40\%$. С целью получения растворимого разветвленного полимера, процесс останавливают до момента гелеобразования при времени синтеза 30 мин. После этого реакционную массу охлаждают и выделяют полученный полимер.

Выход полимера, отнесенный к начальной массе мономеров, свойства полученного полимера представлены в табл.1 и 2. Хроматограммы и ИК-спектры полученных полимеров приведены на фиг.3 и 4 соответственно.

Синтезированный полимер характеризуется высокой степенью разветвленности, поскольку значения M_n и M_w (табл.2), определенные RI и RI + MALLS, отличаются в 1.5 и 2.2 раза соответственно.

Согласно данным ИК-спектроскопии (фиг.4) выделенный полимер содержит незначительное количество пероксидных групп (1025 см^{-1}). Кроме того, в составе полимерной цепи имеются подвешенные двойные связи (908 см^{-1}).

Пример 3

Полимеризацию проводят аналогично проведенной в примере 1, состав реакционной массы идентичен примеру 2, но в качестве кислородсодержащего газа используют кислород с расходом 3.63×10^2 моль/ $\text{м}^3/\text{ч}$. Замена азотно-кислородной смеси на чистый кислород привела к росту его концентрации в жидкой фазе, что позволило избежать гелеобразования при данном составе реакционной массы. Изменяя время синтеза, можно получать полимеры с разной молекулярной массой, степенью разветвленности и содержанием пероксидных групп.

Свойства полученного полимера представлены в табл.1 и 2, хроматограммы и ИК-спектры - на фиг.5 и 6 соответственно. Полимеры, синтезированные в примере 3, характеризуются высокой степенью разветвленности, поскольку наблюдается

значительные отличия в значениях M_n и M_w (табл.2), определенных RI и RI + MALLS.

Данный ИК-спектроскопии свидетельствуют о том, что полимер, выделенный при небольшом времени синтеза (фиг.6а), близок по количеству и типу кислородсодержащих групп к полимерам, полученным в примерах 1 и 2. С увеличением времени синтеза (фиг.6б, в) возрастает интенсивность полос поглощения с максимумом при 3450, 1720, 1700 и 1025 см^{-1} , обусловленных наличием различных кислородсодержащих групп.

Пример 4

Полимеризацию проводят аналогично проведенной в примере 1, но в реакционный сосуд загружают: смесь монофункциональных мономеров - стирол 34.24 мас.%, изомеры этилбензола 1.22 мас.%; полифункциональный мономер - изомеры дивинилбензола 4.88 мас.%; растворитель - о-ксилол 58.75 мас.%; инициатор - 2,2'-азо-бис-изобутиронитрил 0.91 мас.%. В качестве кислородсодержащего газа используют кислород с расходом 3.63×10^2 моль/ $\text{м}^3/\text{ч}$. Через 65 мин после начала синтеза происходит гелеобразование. Критическая конверсия гелеобразования, отнесенная к начальной массе мономеров $S_g \approx 50\%$. С целью получения растворимого разветвленного полимера, процесс останавливают до момента гелеобразования при времени синтеза 60 мин. После этого реакционную массу охлаждают и выделяют полученный полимер. Выход полимера составляет 45% от начальной массы мономеров.

Свойства полученного полимера представлены в табл.1 и 2, хроматограммы - на фиг.7. Как и в случае разветвленных полимеров, полученных в примерах 1-3, для полимера, синтезированного в примере 4, наблюдается значительное отличие значений молекулярных масс, полученных RI и RI + MALLS (табл.2).

Пример 5

Полимеризацию проводят аналогично проведенной в примере 1, но в реакционный сосуд загружают: смесь монофункциональных мономеров - стирол 30.20 мас.%, изомеры этилбензола 2.03 мас.%; полифункциональный мономер - изомеры дивинилбензола 8.12 мас.%; растворитель - о-ксилол 58.73 мас.%; инициатор - 2,2'-азо-бис-изобутиронитрил 0.91 мас.%. В качестве кислородсодержащего газа используют смесь азота 95 об.% и кислорода 5 об.% с расходом 7.55×10^2 моль/ $\text{м}^3/\text{ч}$. Процесс полимеризации проводят при температуре 60°C в течение 540 мин. После этого реакционную массу охлаждают и выделяют полученный полимер. Выход полимера составляет 14% от начальной массы мономеров.

Значения молекулярных масс полученного полимера представлены в табл.2, хроматограммы - на фиг.5. На разветвленную структуру полученного полимера указывает значительное отличие значений молекулярных масс, полученных RI и RI + MALLS (табл.2).

Молекулярно-массовое распределение полимеров анализировали методом эксклюзионной хроматографии на гель-хроматографе «Waters Alliance GPCV 2000» (две последовательно соединенные колонки PLgel 5 μm MIXED-C, элюент - ТГФ, скорость потока 1 мл/мин, 35°C, программное обеспечение Empower). Высушенный полимерный продукт растворяли в ТГФ, фильтровали раствор через PTFE-фильтр Anaport 25 (Whatman) 0.2 мкм. Хроматограммы регистрировались дифференциальным рефрактометром (RI) при 900 нм и детектором многоугольного светорассеяния (MALLS) DAWN HELEOS II Wyatt (программное обеспечение ASTRA v.5.3.2.20), 18 углов рассеяния при длине волны лазера 658 нм. Молекулярный вес полимеров определяли одноканальным (RI) (на основе калибровки по полистирольным стандартам) и двухканальным методом (RI + MALLS), dn/dc принималось равным 0.185 {Беленький Б.Г.//Научное

приборостроение. 2001. Т.11. №1. С.3).

Содержание пероксидных групп в полученных полимерах определяли при помощи дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на синхронном термическом анализаторе STA 409C Luxx NETZSCH ($dT/dt=5^{\circ}\text{C}/\text{мин}$, атмосфера - аргон). При температуре около 145°C на ДСК-кривых наблюдается экзотермический пик обусловленных разложением пероксидных и гидропероксидных групп в составе полимера. Содержание пероксидных групп в полимере вычисляли по отношению теплоты, выделившейся в результате разложения пероксидных групп, к энтальпии разложения полипероксида стирола $\Delta H=-209$ кДж/моль {Kishore K., Ravindran K.// Macromolecules. 1982. V.15. №6. P.1638).

Содержание в полимере элементов С, Н и N определяли на CHNS-элементном анализаторе «Vario cube» Elementar GmbH. Количество «подвешенных» двойных связей анализировали методом озонолиза на анализаторе АДС-4М. ИК-спектры полимеров регистрировали на инфракрасном Фурье-спектрометре α -Bruker.

Стоит отметить, что приведенные в описании примеры следует рассматривать лишь в качестве иллюстрации. Они не носят ограничительного характера. Описания характеристик или особенностей каждого варианта воплощения изобретения следует, как правило, рассматривать в качестве основы для других сходных модификаций признаков и аспектов в различных вариантах реализации изобретений.

Таблица 1. Выход полимера (С), отнесенный к начальной массе мономеров, элементный состав, содержание пероксидных групп ([O-O]) и «подвешенных» двойных связей ([C=C]) в полимерах, полученных заявленным способом.

При- мер №	Время синтеза, мин	С, %	Массовая доля элемента, %				[O-O], мас.%	[C=C] $\times 10^3$, моль/г
			С	Н	N	О		
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	30	28.3	87.4	7.8	3.6	1.2	0.96	1.5
	60	47.4	89.7	7.9	0.9	1.5	0.32	1.0
	300	62.5	88.1	7.8	0.6	3.5	0.64	0.5
2	30	35.0	87.6	7.8	3.2	1.0	0.64	2
3	30	32.2	86.4	7.7	1.4	4.5	1.6	1.6
	60	43.5	85.9	7.8	0.8	5.5	1.28	1.2
	300	69.3	80.7	7.3	0.5	11.5	3.52	0.5
4	60	45.0	87.6	7.9	0.8	3.7	0.96	1.2

Таблица 2. Молекулярно-массовые характеристики полимеров, синтезированных заявленным способом.

Пример №	Время синтеза, мин	RI			RI+MALLS		
		M _n	M _w	M _w /M _n	M _n	M _w	M _w /M _n
1	2	3	4	5	6	7	8
1	30	3000	15500	5.1	3300	19300	5.9
	60	3700	26600	7.2	2150	38400	17.9
	300	2300	32400	13.9	1900	50900	26.5
2	30	3900	68200	17.6	6000	149000	25
3	30	2800	23900	8.5	8900	46300	7.8
	60	2300	41600	17.7	4600	96700	21
	300	1100	34900	32.9	1900	86300	44.5
4	60	3000	208000	68.8	223000	1395000	6.2
5	540	960	22700	23.6	3100	138600	44.1

Формула изобретения

1. Разветвленный полимер, состоящий из 50-99.8 мас. % (от массы полимера) звеньев, образованных стиролом и/или α-замещенными алкил стиролами - α-метил-стирол, α-изопропил-стирол и/или алкил стиролами с замещением в бензольном кольце - 4-метил-стирол, 3-метил-стирол, 2,5-диметил-стирол, п-трет-бутил-стирол, о-этил-стирол, м-этил-стирол, п-этил-стирол и/или галогензамещенными стиролами - 4-хлор-стирол, 4-бром-стирол, 0.2-50 мас. % звеньев, образованных изомерами дивинилбензола и/или его замещенными аналогами - о-дивинилбензол, м-дивинилбензол, п-дивинилбензол, и 0.0001-3.52 мас. % пероксидных и/или гидропероксидных групп, при этом массовая доля в нем атомов кислорода, находящихся в составе функциональных групп, образовавшихся в результате радикально-цепного окисления мономера или полимера в присутствии кислорода - карбонильных, карбоксильных, кетонных, гидроксильных, пероксидных, гидропероксидных, простых эфирных, сложноэфирных групп, не более 21.0 мас. %.

2. Разветвленный полимер по п.1, отличающийся тем, что содержание в нем двойных связей, образовавшихся в результате включения в цепь изомеров дивинилбензола и/или его замещенных аналогов только по одной двойной связи, не менее 1.2×10^{-4} моль/г.

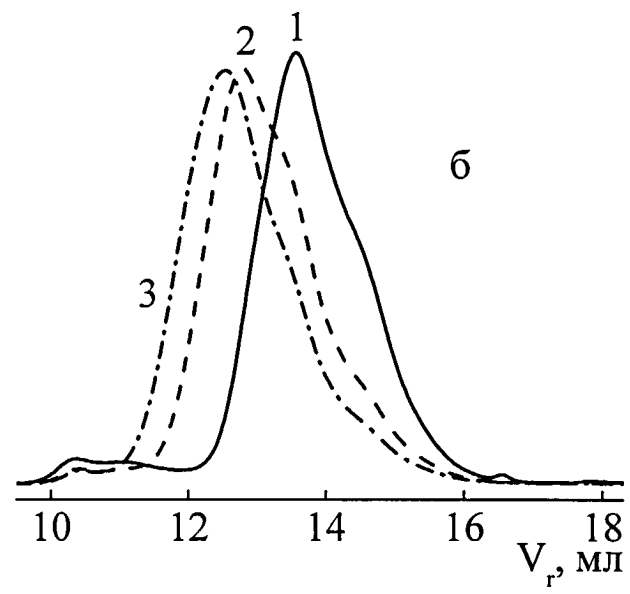
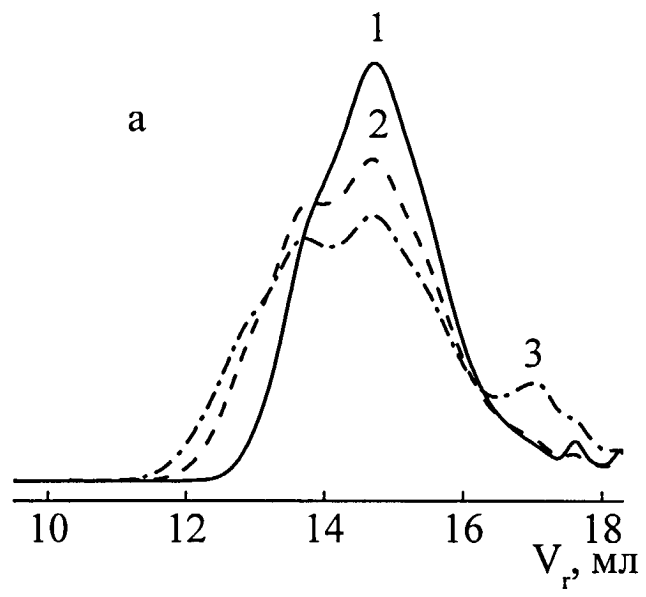
3. Способ получения разветвленного полимера по п.1, включающий стадии смешения,

по крайней мере, одного монофункционального мономера из группы, включающей стирол, α -метил-стирол, α -изопропил-стирол, 4-метил-стирол, 3-метил-стирол, 2,5-диметил-стирол, п-трет-бутил-стирол, о-этил-стирол, м-этил-стирол, п-этил-стирол, 4-хлор-стирол, 4-бром-стирол, по крайней мере, одного бифункционального мономера из группы, включающей изомеры дивинилбензола и его замещенные аналоги - о-дивинилбензол, м-дивинилбензол, п-дивинилбензол, и инициатора, радикальной полимеризации исходных веществ в присутствии растворенного в жидкой фазе кислорода, отличающийся тем, что концентрацию кислорода в жидкой фазе поддерживают не более 1.0×10^{-2} моль/л путем понижения давления кислорода в газовой фазе.

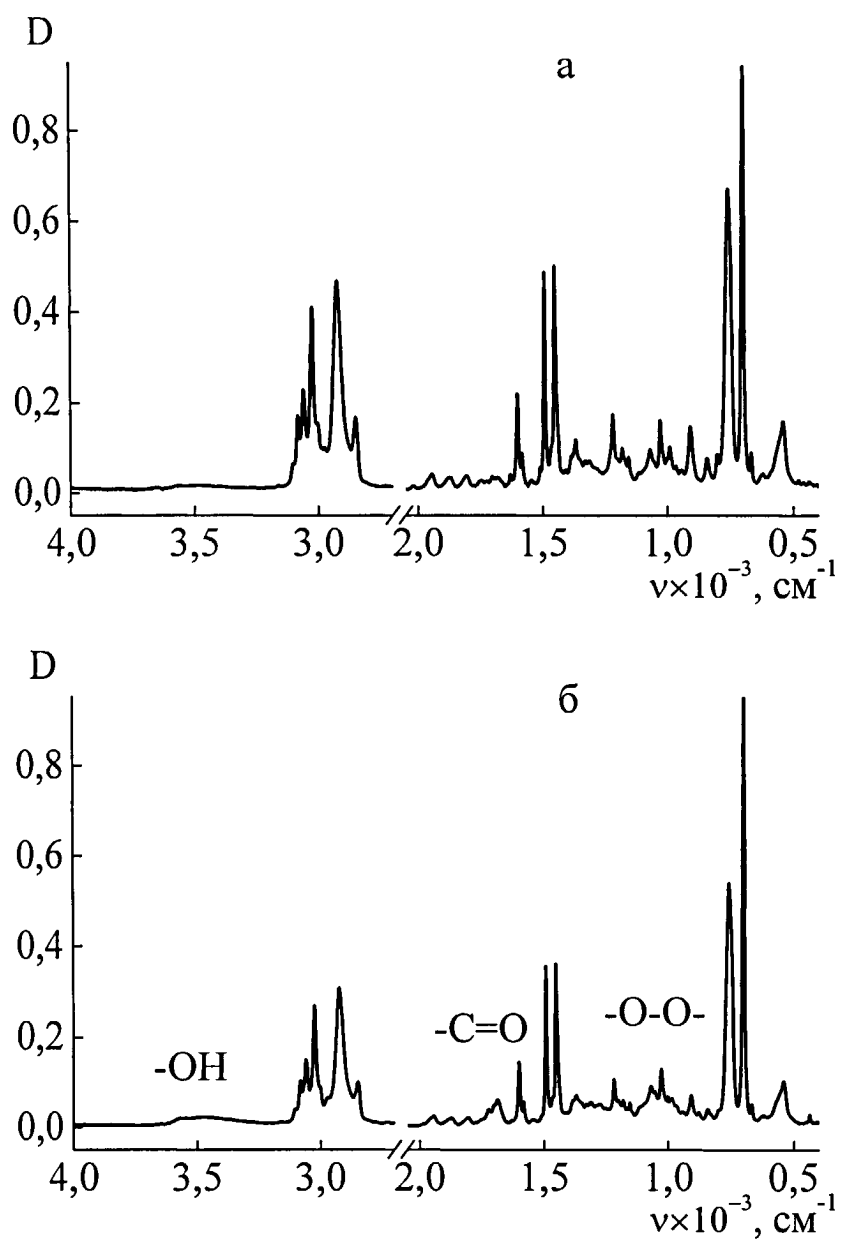
4. Способ получения разветвленного полимера по п.1, включающий стадии смешения, по крайней мере, одного монофункционального мономера из группы, включающей стирол, α -метил-стирол, α -изопропил-стирол, 4-метил-стирол, 3-метил-стирол, 2,5-диметил-стирол, п-трет-бутил-стирол, о-этил-стирол, м-этил-стирол, п-этил-стирол, 4-хлор-стирол, 4-бром-стирол, по крайней мере, одного бифункционального мономера из группы, включающей изомеры дивинилбензола и его замещенные аналоги - о-дивинилбензол, м-дивинилбензол, п-дивинилбензол, и инициатора, радикальной полимеризации исходных веществ в присутствии растворенного в жидкой фазе кислорода, отличающийся тем, что концентрацию кислорода в жидкой фазе поддерживают не более 1.0×10^{-2} моль/л путем понижения парциального давления кислорода в газовой фазе за счет использования смеси кислорода с инертным газом.

5. Способ получения разветвленного полимера по п.1, включающий стадии смешения, по крайней мере, одного монофункционального мономера из группы, включающей стирол, α -метил-стирол, α -изопропил-стирол, 4-метил-стирол, 3-метил-стирол, 2,5-диметил-стирол, п-трет-бутил-стирол, о-этил-стирол, м-этил-стирол, п-этил-стирол, 4-хлор-стирол, 4-бром-стирол, по крайней мере, одного бифункционального мономера из группы, включающей изомеры дивинилбензола и его замещенные аналоги - о-дивинилбензол, м-дивинилбензол, п-дивинилбензол, и инициатора, радикальной полимеризации исходных веществ в присутствии растворенного в жидкой фазе кислорода, отличающийся тем, что концентрацию кислорода в жидкой фазе поддерживают не более 1.0×10^{-2} моль/л за счет проведения реакции в среде, в которой равновесная концентрация кислорода в жидкой фазе при условиях синтеза не более 1.0×10^{-2} моль/л.

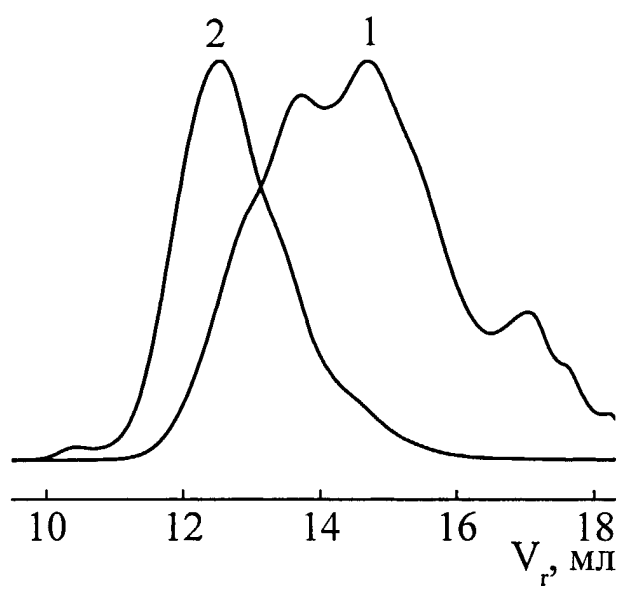
6. Способ по п.4, отличающийся тем, что в качестве инертного газа используют азот, аргон, неон, ксенон, гелий или их смеси друг с другом.



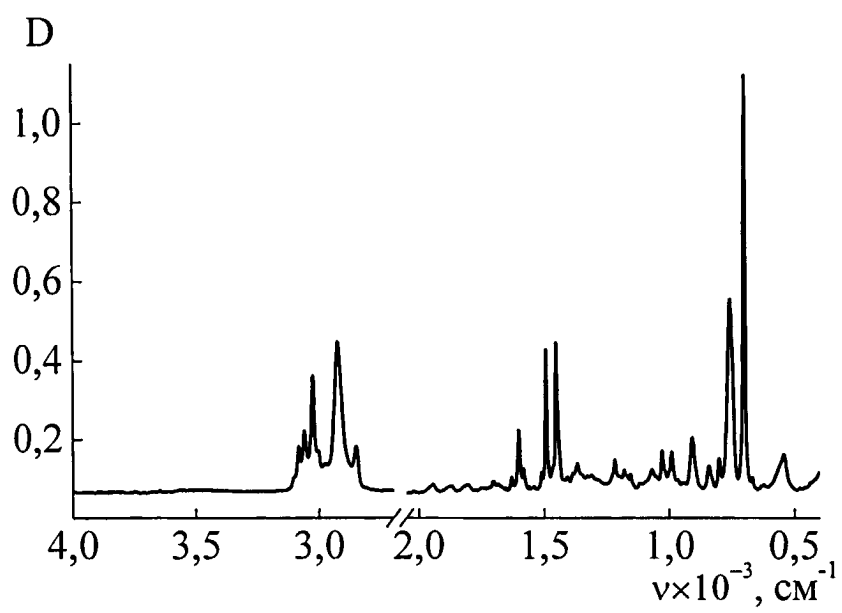
Фиг. 1



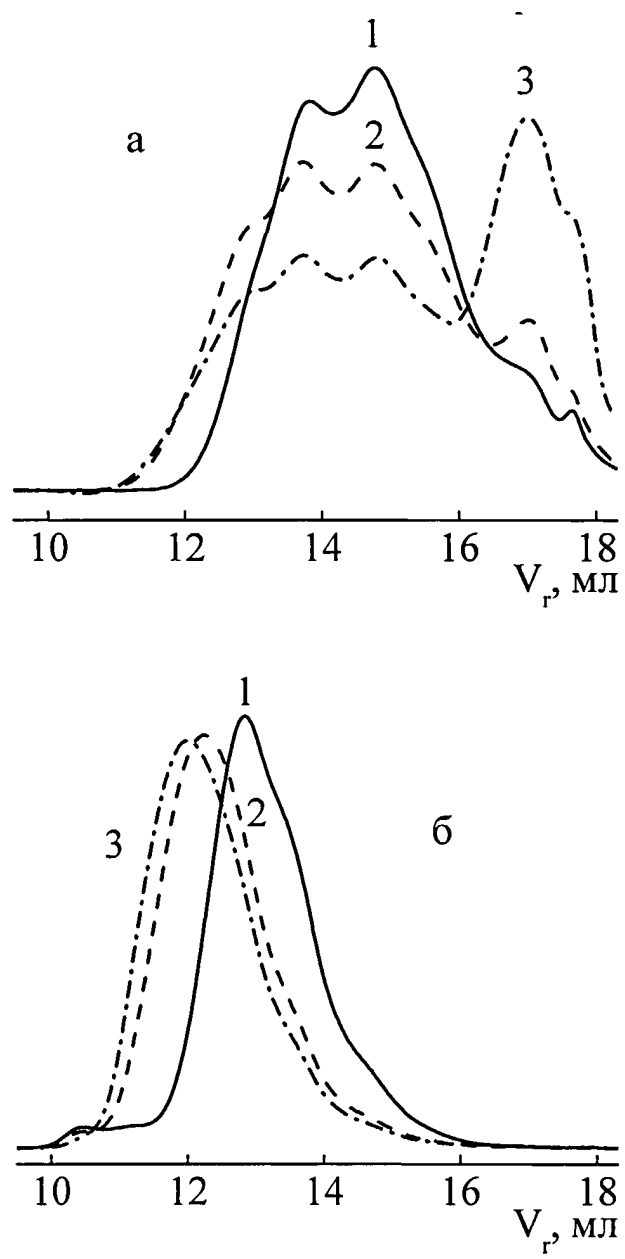
Фиг. 2



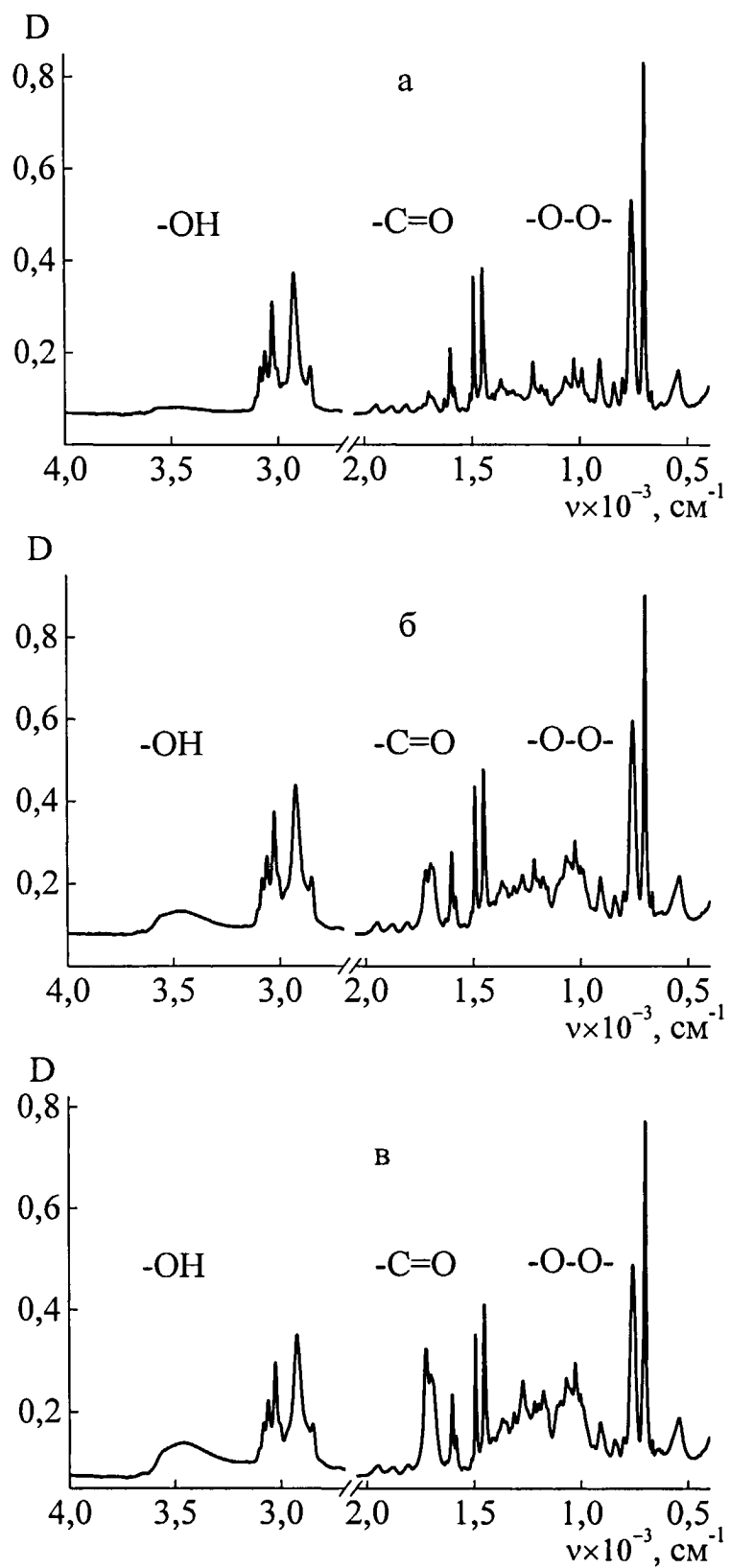
Фиг. 3



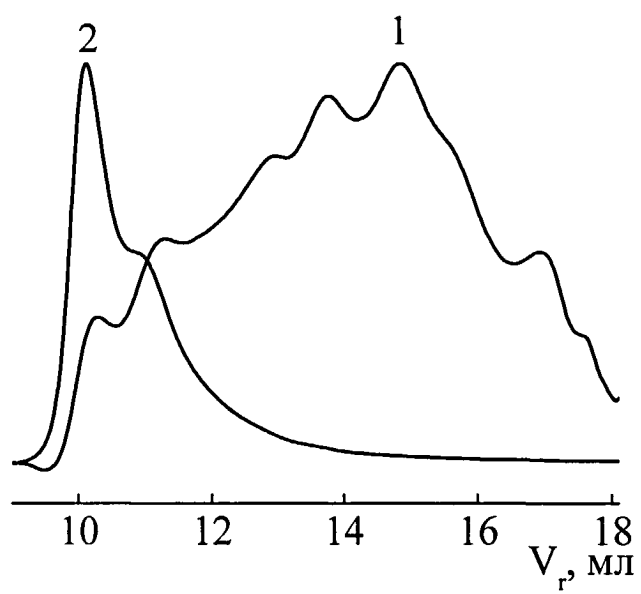
Фиг. 4



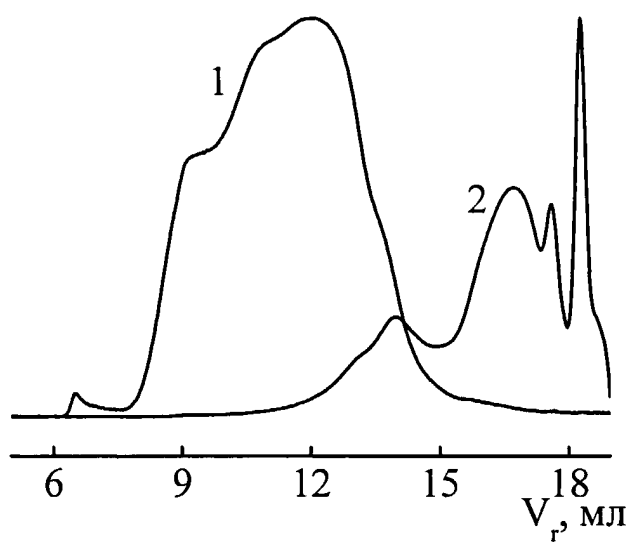
Фиг. 5



Фиг. 6



Фиг. 7



Фиг. 8