

Г. В. Королев, М. М. Могилевич

ТРЕХМЕРНАЯ РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

СЕТЧАТЫЕ
И
ГИПЕРРАЗВЕТВЛЕННЫЕ
ПОЛИМЕРЫ

химиздат

Г. В. Королёв, М. М. Могилевич

ТРЕХМЕРНАЯ РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ.

СЕТЧАТЫЕ
И
ГИПЕРРАЗВЕТВЛЕННЫЕ
ПОЛИМЕРЫ



Санкт-Петербург

ХИМИЗДАТ

2020

УДК 542.952.6
К 682

Рецензент: д-р хим. наук, профессор *Г. П. Белов*

Авторы благодарят Александра Юрьевича Ш у р а н о в а –
президента группы компаний "Индекс" (Ярославль)
за финансовое содействие в издании книги

Г. В. Королев, М. М. Могилевич

К 682 **Трехмерная радикальная полимеризация. Сетчатые
и гиперразветвленные полимеры. – СПб: ХИМИЗДАТ,
2020. – 344 с., ил.
ISBN 978-5-93808-353-0**

Рассмотрены научные и прикладные аспекты трехмерной радикальной полимеризации с образованием как сетчатых, так и гиперразветвленных полимеров, представлены современное состояние и тенденции развития всей этой специфической области радикальной полимеризации.

Книга предназначена научным работникам и преподавателям вузов, специализирующимся в химии полимеров и особенно в области трехмерной радикальной полимеризации. Она будет полезна специалистам, занятым применением полимеров, в том числе сетчатых и гиперразветвленных, в различных отраслях техники и особенно в сфере высоких технологий.

**К 1706000000–004 Без объявл.
050(01)–20**

© Г. В. Королев, М. М. Могилевич, 2006, 2020
© ХИМИЗДАТ, 2006, 2020

ISBN 978-5-93808-353-0

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие

Часть I

ТРЕХМЕРНАЯ РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ. СЕТЧАТЫЕ ПОЛИМЕРЫ

Глава 1. МИКРОГЕТЕРОГЕННЫЙ МЕХАНИЗМ ТРЕХМЕРНОЙ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

- 1.1. Микрогетерогенная модель полимеризационного процесса
- 1.2. Полимеризационный процесс: этапы формирования микрогетерогенной структуры сетчатых полимеров
 - 1.2.1. Образование полимерных зерен на начальной стадии полимеризации
 - 1.2.2. Рост полимерных зерен в ходе полимеризации
 - 1.2.3. Срачивание полимерных зерен на глубоких стадиях полимеризации
- 1.3. Структурно-физические процессы по ходу трехмерной полимеризации
 - 1.3.1. Микросинергизм жидких компонентов реакционной среды
 - 1.3.2. Микроперераспределение веществ, растворенных в жидких компонентах
 - 1.3.3. Локальное стеклование густосетчатых микрообъемов полимера
- 1.4. Микрогетерогенная структура сетчатых полимеров
 - 1.4.1. Межзерновые прослойки
 - 1.4.2. Полимерные зерна

Литература

Глава 2. КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ТРЕХМЕРНОЙ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

- 2.1. Кинетические особенности отдельных стадий полимеризации
 - 2.1.1. Начальная стадия полимеризации
 - 2.1.2. Стадии автоускорения и автоторможения
- 2.2. Ингибированная полимеризация
- 2.3. Полимеризация в растворах
- 2.4. Полимеризация в пленках в условиях диффузии кислорода
 - 2.4.1. Соединения винильного типа
 - 2.4.2. Соединения аллильного типа

- 2.5. Трехмерная радикальная полимеризация как инструмент макромолекулярного дизайна сетчатых полимеров

Литература

Глава 3. ТРЕХМЕРНАЯ РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ В РЕЖИМЕ "ЖИВЫХ" ЦЕПЕЙ

- 3.1. Режим "живых" цепей в радикальной полимеризации
- 3.2. Реализация режима "живых" цепей трехмерной радикальной полимеризации
- 3.3. Трехмерная радикальная полимеризация в режиме "живых" цепей как инструмент макромолекулярного дизайна сетчатых полимеров

Литература

Глава 4. КРИТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ТРЕХМЕРНОЙ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

- 4.1. Кинетические особенности трехмерной сополимеризации олигомера с винильными мономерами
- 4.2. Эволюция состава сополимеров по ходу трехмерной сополимеризации олигомеров с винильными мономерами

Литература

Глава 5. КРИТИЧЕСКАЯ КОНВЕРСИЯ (ГЕЛЬ-ТОЧКА) В ТРЕХМЕРНОЙ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

- 5.1. Неправомерность применения известных методов расчета критической конверсии к трехмерной радикальной полимеризации
- 5.2. Новый подход к расчету критической конверсии в трехмерной радикальной полимеризации
- 5.3. Результаты расчета критической конверсии для различных случаев трехмерной радикальной полимеризации
 - 5.3.1. Трехмерная полимеризация и сополимеризация в режиме "живых" цепей (без обрыва цепи)
 - 5.3.2. Трехмерная полимеризация и сополимеризация с квадратичным или линейным обрывом цепи
 - 5.3.3. Трехмерная полимеризация с учетом "подвешенных" двойных связей (обрыв цепи диспропорционированием)
 - 5.3.4. Обобщение результатов теоретических расчетов критической конверсии в трехмерной радикальной полимеризации
- 5.4. Сопоставление результатов теоретических расчетов критической конверсии с экспериментальными результатами

Литература

Глава 6. СВОЙСТВА СЕТЧАТЫХ ПОЛИМЕРОВ И СОПОЛИМЕРОВ

- 6.1. Сетчатые полиакрилаты. Физико-механические свойства
- 6.2. Сетчатые сополимеры. Физико-механические свойства
 - 6.2.1. Механизм перехода сополимеров в вынужденно-эластическое состояние
 - 6.2.2. Влияние циклизации на физико-механические свойства сополимеров
- 6.3. Сетчатые сополимеры. Термомеханические свойства
 - 6.3.1. Механизм перехода сополимеров в высокоэластическое состояние
 - 6.3.2. Сопоставление переходов в высокоэластическое и вынужденно-эластическое состояния
- 6.4. Диффузионно-сорбционные свойства сополимеров

Литература

Часть II

ТРЕХМЕРНАЯ РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ. ГИПЕРРАЗВЕТВЛЕННЫЕ ПОЛИМЕРЫ

Глава 7. СИНТЕЗ ГИПЕРРАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ

- 7.1. Классификация реакций синтеза гиперразветвленных полимеров
- 7.2. Синтез гиперразветвленных полимеров трехмерной радикальной полимеризации с регулированием длины полимерных цепей
 - 7.2.1. Регулирование длины цепей варьированием скорости иницирования
 - 7.2.2. Регулирование длины цепей агентами и катализаторами передачи цепи
 - 7.2.3. Регулирование длины цепей внутрицепными реакциями радикалов-носителей цепей
 - 7.2.4. Регулирование длины цепей ингибитором – молекулярным кислородом
- 7.3. Синтез гиперразветвленных полимеров трехмерной радикальной полимеризацией в режиме "живых" цепей
 - 7.3.1. Полимеризация в режиме "живых" цепей как реакция синтеза гиперразветвленных полимеров
 - 7.3.2. Полимеризация винильных мономеров с диэтилдитиокарбаматными группами в режиме "живых" цепей

Литература

Глава 8. СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ГИПЕРРАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ

- 8.1. Термо- и фотоотверждаемые неперелыные гиперразветвленные полимеры
- 8.2. Целелое формирование практически востребованных свойств гиперразветвленных полимеров
 - 8.2.1. Зависимость "структура – свойство" гиперразветвленных полиэфиров Boltorn
 - 8.2.2. Зависимость "структура – свойство" гиперразветвленных полиэфирамидов Hybrane
- 8.3. Основные области применения гиперразветвленных полимеров

Литература

Глава 9. МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ ТРЕХМЕРНОЙ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ С ОБРАЗОВАНИЕМ СЕТЧАТЫХ ПОЛИМЕРОВ

- 9.1. Калориметрия
- 9.2. ИК-спектроскопия
- 9.3. Денситометрия
- 9.4. Другие методы кинетических измерений
- 9.5. Метод ЭПР
- 9.6. Метод ЯМР
- 9.7. Физико-механические и термомеханические методы
- 9.8. Волнометрический метод
- 9.9. Комплексные методики

Литература

ПРИЛОЖЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ

Трехмерная радикальная полимеризация (ТРП) в настоящее время представляет собой особую область радикальной полимеризации. Для нее характерны специфические кинетические закономерности и механизмы процессов образования пространственно-сетчатых или гиперразветвленных полимеров, отличные от кинетики и механизма классической линейной радикальной полимеризации.

Основополагающие исследования кинетики и механизма ТРП с образованием сетчатых полимеров были выполнены в три этапа. Первый этап, 1960–1983 гг., – установление главных закономерностей ТРП олигоэфиракрилатов [1–3]. В молекулах этих олигомеров универсальный метод синтеза (конденсационная теломеризация) позволяет варьировать такие параметры, как длину и гибкость олигомерного блока, число и тип реакционноспособных групп (метакрильные или акрильные), химическую природу атомных групп олигомерного блока – центров сильных межмолекулярных взаимодействий. Поэтому олигоэфиракрилаты послужили удобными объектами для установления основных кинетических закономерностей ТРП, закономерностей формирования трехмерной пространственно-сетчатой структуры полимеров по так называемому микрогетерогенному механизму (Королев Г. В., 1977 г.) на топологическом и морфологическом уровнях. Второй этап, 1983–1995 гг., – детализация кинетических закономерностей и расширение доказательной базы микрогетерогенного механизма ТРП [4, 5]. И наконец, третий этап, 1995–2005 гг., – исследование ТРП в режиме "живых" цепей и обнаружение новых закономерностей, связанных с реализацией этого режима [6], а также создание новой теории гелеобразования, применимой к ТРП, изучение физико-механических свойств сетчатых сополимеров и их интерпретация в рамках модели физической сетки [6].

Общеизвестно техническое значение ТРП. На ТРП с образованием сетчатых полимеров основано давно освоенное промышленное применение олигоэфиракрилатов, олигоэфирмалеинатов в композициях со стиролом, олигоэфиров, модифицированных жирными кислотами растительных масел (алкидов). С начала 1990-х гг. за рубежом резко возрос интерес к ТРП: к 2000 г. десятикратно увеличилось число соответствующих публикаций. Это объясняется потребностями развития микроэлектроники, волоконной оптики, средств хранения и передачи информации. Именно ТРП оказалась незаменимой в создании полимерных материалов высоких технологий. Радикально-цепная природа ТРП

позволяет проводить отверждение жидких полинепредельных (мет)акрилатов в сверхбыстром (секундном!) и легко управляемом режиме при нормальной температуре.

В середине 1990-х гг. было установлено, что ТРП может протекать с образованием несетчатых гиперразветвленных полимеров (ГРП), которые обладают уникальным строением и свойствами, отличными от строения и свойств всех известных линейных и сетчатых полимеров. Полимерные цепи ГРП расходятся симметрично в трехмерном пространстве от точечного или линейного центра симметрии и при этом имеют вид ветвящегося дерева. Уникальные свойства ГРП оказались настолько востребованными, что за десятилетие эти полимеры проникли в самые различные области применения полимерных материалов от микроэлектроники до медицины, совершив революцию в полимерном материаловедении. Все это дало новый мощный стимул развитию всей области ТРП; многолетнее интенсивное и успешное изучение ТРП с образованием сетчатых полимеров не предвещало такого "взрыва". Если судить по динамике публикаций, то становление этого нового направления происходит чрезвычайно стремительно: до 1997 г. – единицы публикаций в год, в течение 1997–1998 гг. их число увеличилось сразу до 100 и, наконец, в 2000–2005 гг. – более 250 статей и патентов в год.

Со времени публикации последней монографии, посвященной ТРП, прошло 10 лет [5]. Назрела необходимость представить современное состояние (основные проблемы и достижения) всей области ТРП, обеих ее направлений: ТРП с образованием как сетчатых, так и гиперразветвленных полимеров.

Первая часть книги, посвященная ТРП с образованием сетчатых полимеров, базируется в основном на результатах систематических исследований авторов с сотрудниками.

Представлены и проанализированы все имеющиеся данные, свидетельствующие о микрогетерогенном характере ТРП. Микрогетерогенный механизм процесса включает в совокупности как особенности полимеризации на начальной, средней и глубокой стадиях (зарождение, рост и срачивание полимерных зерен, играющих роль автономных микрореакторов), так и структурно-физические превращения по ходу ТРП (микросинерезис, микроперераспределение и локальное стеклование).

С учетом микрогетерогенного механизма ТРП дана интерпретация основных кинетических закономерностей полимеризации полинепредельных олигомеров в блоке и растворах, а также кинетических особенностей ингибированной ТРП. В рамках предложенной послойной модели получили объяснение основные закономерности полимеризации полинепредельных соединений

винильного и аллильного типов в пленке в условиях диффузии кислорода. Предложена модель регулярных кинетически активных ассоциатов для интерпретации кинетических аномалий полимеризации олигоэфиракрилатов и модельных алкил(мет)акрилатов, которая обоснована кинетически и компьютерным моделированием. Выявлены основные кинетические особенности трехмерной радикальной сополимеризации полинепредельных (сеткообразующих) олигомеров и мононепредельных (несеткообразующих) винильных мономеров.

Проанализированы ключевые работы нового направления в радикальной полимеризации – полимеризации в режиме "живых" цепей, и с исчерпывающей полнотой представлены работы по ТРП в режиме "живых" цепей, а также роль такого режима как инструмента макромолекулярного дизайна сетчатых полимеров.

Подробно изложена новая теория гелеобразования в процессе ТРП, разработанная в 2000–2003 гг. В. И. Иржаком и Г. В. Королевым. Эта теория является альтернативой известной теории Флори–Штокмайера, которая была неправомерно применена к ТРП. В численном виде с обобщением полученных результатов в виде формул решена задача нахождения критической конверсии (гель-точки) для различных режимов полимеризации.

В рамках модели физической сетки (системы межмолекулярных взаимодействий, аппроксимируемой сеткой физических связей) проанализированы физико-механические и термомеханические свойства сетчатых полиакрилатов и сетчатых сополимеров олигомеров с винильными мономерами. Выявлена доминирующая роль физической сетки (сетки физических узлов) в предложенных механизмах перехода сетчатых сополимеров в высокоэластическое и вынужденно-эластическое состояния. Представлены проблемы макромолекулярного дизайна сетчатых полимеров и сополимеров.

Вторая часть книги посвящена методам синтеза, свойствам и применению гиперразветвленных полимеров (ГРП). В ней систематизирован и критически рассмотрен огромный массив информации (около 400 публикаций). Предложена классификация методов синтеза ГРП, основанная на механизмах соответствующих реакций. Детально, с примерами, приведены методы синтеза ГРП трехмерной радикальной полимеризацией с регулированием длины полимерных цепей за счет варьирования скорости инициирования, с применением агентов и катализаторов передачи цепи, за счет внутрицепных реакций радикалов-носителей цепи. Сформулирована математическая модель синтеза ГРП методом ТРП в условиях неограниченного доступа кислорода и представлены результаты прогнозирования, полученные с ее помощью.

Подробно рассмотрены наиболее успешные и представительные варианты синтеза ГРП радикальной полимеризацией в режиме "живых" цепей, поскольку именно в этом случае топологическая структура ГРП отличается наибольшей степенью регулярности, сближающей ее со структурой регулярных ГРП – дендромеров. Кроме того, метод "живой" трехмерной радикальной полимеризации позволяет синтезировать ГРП с усложненной архитектурой макромолекул (наноструктурированные полимеры).

Огромный материал по практическому применению ГРП с удобством для читателя систематизирован в виде обобщающих таблиц. При этом особое внимание уделено ГРП, уже производимым в промышленных масштабах, и способам их модификации применительно к конкретным прикладным задачам.

В Приложение вынесен материал, имеющий справочно-аналитический характер по отношению к основному содержанию книги. Дано краткое описание экспериментальных методов, хорошо зарекомендовавших себя в изучении кинетики и механизма ТРП, структуры и свойств сетчатых полимеров.

Таким образом, авторами предпринята попытка дать целостное изложение научных и прикладных аспектов трехмерной радикальной полимеризации с образованием как сетчатых, так и гиперразветвленных полимеров, представить современное состояние и тенденции развития всей этой специфической области радикальной полимеризации. Насколько эта попытка удалась – судить читателям.

Главы 1 и 2 написаны М. М. Могилевичем и Г. В. Королевым, главы 3–9 – Г. В. Королевым.

Авторы признательны профессору Г. П. Белову за рецензирование рукописи и сделанные ценные замечания.

ТРЕХМЕРНАЯ РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ. СЕТЧАТЫЕ ПОЛИМЕРЫ

Глава 1

МИКРОГЕТЕРОГЕННЫЙ МЕХАНИЗМ ТРЕХМЕРНОЙ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Сама идея о микрогетерогенном характере процессов образования густосетчатых полимеров была в довольно четкой форме изложена Хувинком еще в 1934 г. [1]. Ее дальнейшее развитие связано с работами Козлова [2, 3], Галахера [4], Королева [5], Нотлея [6], Бобалека [7] и Душека [8]. Обоснованию представлений о механизме трехмерной радикальной полимеризации (ТРП) способствовало изучение зарождения и роста частиц микрогеля в ходе полимеризации ненасыщенных олигоэфиров [4] и появление гипотезы об образовании в процессе полимеризации олигоэфиракрилатов (ОЭА) дискретных частиц микрогеля, в которых развивается локальный гель-эффект [5]. В 1970 г. на базе новых экспериментальных данных был сформулирован механизм ТРП, включающий микрогетерогенность [9]. В 1971 г. обнаружено явление микросинерезиса в процессе формирования густосетчатых макромолекулярных структур [6]. Однако лишь многолетние исследования полимеризации модельных объектов – ОЭА с целенаправленно варьируемым строением и изучение структуры образующихся полимеров, проведенные с помощью специально разработанных методик, позволили к 1977 г. получить строгие экспериментальные доказательства микрогетерогенного механизма ТРП [10]. Гипотеза превратилась в доказанную концепцию и появилась модель ТРП, пригодная для количественных расчетов.

1.1. МИКРОГЕТЕРОГЕННАЯ МОДЕЛЬ ПОЛИМЕРИЗАЦИОННОГО ПРОЦЕССА

Сущность модели на качественном уровне сводится к следующему [10]. При радикальной полимеризации полинепредельных соединений уже при малых конверсиях (в предгелевом состоянии)

в результате меж- или внутрицепной агрегации полимерных цепей, содержащих "подвешенные" двойные связи, образуются полимерные клубки. В таких клубках с повышенной локальной вязкостью уменьшается диффузионно-лимитированная скорость обрыва цепи и как следствие увеличивается скорость полимеризации, что в свою очередь приводит к еще большему возрастанию вязкости. Локально (в полимерных клубках) процесс полимеризации развивается автокаталитически, в результате чего полимерные клубки превращаются в густосетчатые полимерные частицы (зерна). С увеличением степени разветвленности первичных макромолекул возрастает вероятность внутримолекулярной сшивки (циклизации), что способствует образованию частиц микрогеля (зерен). Концентрация полимерных зерен в реакционной среде уже на начальной стадии превращения прекращает увеличиваться и дальнейшая полимеризация осуществляется путем наращивания новых слоев сетчатого полимера с поверхности зерен. Такие зерна играют роль автономных микрореакторов, в поверхностных слоях которых локализован полимеризационный процесс. На глубоких стадиях полимеризации в результате укрупнения зерен происходит их соприкосновение друг с другом и сращивание в зонах стыковки в монолит. Специфика процесса ТРП состоит в том, что практически с малых конверсий гомогенная реакционная система становится микронеоднородной, состоящей из частиц густосетчатого полимера, слабо соединенных друг с другом проходными цепями.

Полимеризация – собственно химическое превращение, сопровождается побочными физическими процессами: агрегацией полимерных цепей, микросинерезисом с выделением из достаточно густо сшитых микрообъемов исходного олигомера с растворенными в нем компонентами (инициаторы, ингибиторы и другие добавки) и локальным стеклованием таких густосетчатых микрообъемов.

Микронеоднородная по густоте полимерной сетки реакционная среда с началом локального стеклования становится микрогетерогенной. При этом ТРП и структурно-физические процессы являются взаимно связанными. Агрегация полимерных цепей ускоряет полимеризацию в сшитых полимерных клубках, что в свою очередь приводит к ускоренному развитию локального синерезиса (микросинерезиса) и локального стеклования в пределах клубка. В конечном счете, вместо полимера с равномерно распределенной в объеме макромолекулярной сеткой образуется полимер, состоящий из густосетчатых объемов (зерен), разделенных редкосетчатыми (дефектными) прослойками.

Таким образом, согласно микрогетерогенной модели совокупность кинетических, термодинамических и топологических факторов вызывает в ходе ТРП структурно-физические превращения, которые сопровождают химическую реакцию полимеризации и приводят к микрогетерогенной структуре сетчатого полимера. Экспериментальные результаты, представленные в разд. 1.2–1.4, свидетельствуют об адекватности модели; они позволяют считать микрогетерогенный механизм ТРП достаточно обоснованным.

1.2. ПОЛИМЕРИЗАЦИОННЫЙ ПРОЦЕСС: ЭТАПЫ ФОРМИРОВАНИЯ МИКРОГЕТЕРОГЕННОЙ СТРУКТУРЫ СЕТЧАТЫХ ПОЛИМЕРОВ

1.2.1. ОБРАЗОВАНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ ЗЕРЕН НА НАЧАЛЬНОЙ СТАДИИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Метод светорассеяния позволяет непосредственно изучать возникновение и развитие микронеоднородности и микрогетерогенности реакционной среды в оптическом диапазоне 10^{-2} – 10 мкм при различных конверсиях C , включая и начальную стадию полимеризации с $C \rightarrow 0$. Микронеоднородность (микрогетерогенность) количественно характеризуется по изменению интенсивности светорассеяния R при различных углах наблюдения φ и по изменению характеристических размеров рассеивающих центров $\langle a \rangle$, рассчитанных по модели малоуглового рассеивания [11]. Сопоставление динамики изменения величин R , $\langle a \rangle$ и C в процессе полимеризации позволило проследить зарождение микронеоднородности, а затем и микрогетерогенности реакционной среды на начальной стадии полимеризации на примере полимеризации олигомера ТГМ-3 [12].

С самого начала полимеризации при $0 < C < 5\%$ (рис. 1.1) наблюдается некоторое уменьшение характеристического размера рассеивающих центров $\langle a \rangle$ (рис. 1.2) с одновременным слабым ростом интенсивности светорассеяния R (рис. 1.3). Вероятнее всего, падение $\langle a \rangle$ связано с появлением в олигомере большого числа мелких рассеивателей на фоне рассеивателей достаточно большого размера (инородные включения в олигомер). Эти вновь образовавшиеся с началом полимеризации рассеивающие центры можно отождествить с полимерными клубками, ответственными в этот период за слабый рост интенсивности светорассеяния (рис. 1.3), который по порядку величины R соответствует рассеянию разбавленного раствора полимера в мономере [13]. На начальных стадиях полимеризации реакционная среда гомогенна,

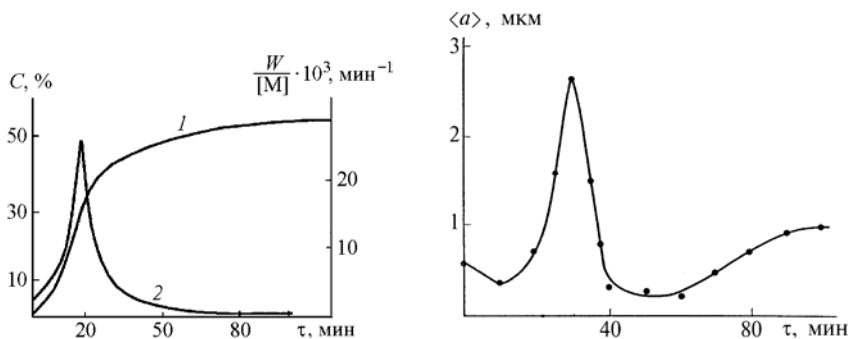


Рис. 1.1. Интегральная (1) и дифференциальная (2) кинетические кривые фотополимеризации ТГМ-3

Температура 20 °С; [ДНК] = 0,03 % (мас.)

Рис. 1.2. Изменение средних размеров рассеивающих центров в ходе фотополимеризации ТГМ-3

Угол наблюдения $\varphi = 21\text{--}23^\circ$; температура 20 °С; [ДАК] = 0,03 % (мас.)

хотя и микронеоднородна: полимерные клубки и олигомер не различаются существенно по показателю преломления и плотности, объемные флуктуации которых ответственны за изменение величины интенсивности светорассеяния R . Олигомер ТГМ-3 является в температурном диапазоне 20–80 °С термодинамически хорошим растворителем собственных первичных продуктов полимеризации (так называемых β -полимеров) [14, 16]. Это обеспечивает набухание полимерных клубков в олигомере и гомогенизацию реакционной среды.

$R \cdot 10^{-3}, \text{ см}^{-1}$

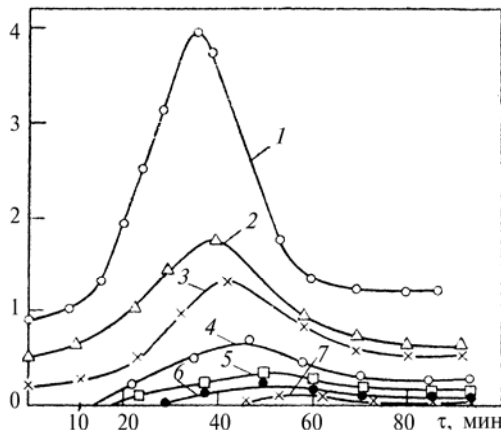


Рис. 1.3. Изменение приведенной интенсивности светорассеяния в ходе фотополимеризации ТГМ-3

Угол наблюдения φ : 1 – 21°; 2 – 30°; 3 – 40°; 4 – 58°; 5 – 75°; 6 – 80°; 7 – 113°. Температура 20 °С; [ДАК] = 0,03 % (мас.)

С началом автоускорения полимеризации ситуация меняется коренным образом: наблюдается резкий рост размера рассеивающих центров $\langle a \rangle$ и увеличение интенсивности рассеяния R (рис. 1.1–1.3). Это свидетельствует о массовом формировании микрообъектов реакционной среды, сильно отличающихся от олигомера по плотности и показателю преломления. Причина столь крупномасштабных флуктуаций поляризуемости реакционной среды с резким ростом R и $\langle a \rangle$ наиболее достоверно состоит в массовом переходе полимерных клубков в стеклообразные полимерные зерна в результате локального гель-эффекта и разрастании таких зерен. Локальное стеклование достаточно густо-сетчатых микрообъемов реакционной среды [15] происходит в том же интервале конверсий, в котором отмечается резкий рост интенсивности светорассеяния. Судя по величинам R , уже при малых конверсиях, именно с началом автоускорения полимеризации, микро неоднородная реакционная среда становится микрогетерогенной. Такая среда является, по сути, нанодисперсией стеклообразных частиц микрогеля, слабо связанных проходными цепями в объеме непрореагировавшего олигомера. Превращение гомогенной реакционной среды в микрогетерогенную уже на начальной стадии полимеризации показано методом светорассеяния также при полимеризации ТГМ-3 в растворах [16].

1.2.2. РОСТ ПОЛИМЕРНЫХ ЗЕРЕН В ХОДЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Полимерные зерна, образовавшиеся уже на начальной стадии полимеризации, согласно микрогетерогенной модели являются своеобразными автономными микрореакторами, в поверхностных слоях которых локализуется полимеризационный процесс. Это ключевое положение модели нуждалось в надежном экспериментальном обосновании.

Методом спектрофотодиметрии по спектрам мутности было установлено, что по существу с самого начала полимеризации ОЭА в реакционной среде прекращается накопление новых изолированных частиц и дальнейшая полимеризация протекает при практически неизменном числе таких частиц с увеличением их размеров (рис. 1.4) [17].

Кинетика полимеризации ОЭА описывается уравнением Аврами (рис. 1.5) [18], вывод которого базируется на модели растущих гетерогенных частиц:

$$C = 1 - \exp(-K_t^n) \quad (1.1)$$

где C – доля вещества, подвергшегося превращению (конверсия по двойным связям); K_t – удельная скорость процесса превращения; n – показатель, зависящий от геометрической формы растущих гетерогенных частиц.

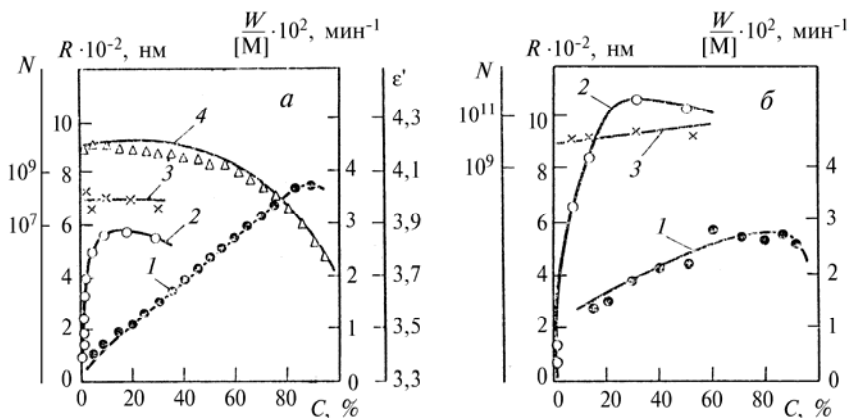


Рис. 1.4. Изменение приведенной скорости полимеризации $W/[M]$ (1), размера R (2), концентрации полимерных частиц N (3) и диэлектрической проницаемости ϵ' (4) при полимеризации ТГМ-3 (а) и МГФ-9 (б) в 50 %-м растворе бензола при 50 °С

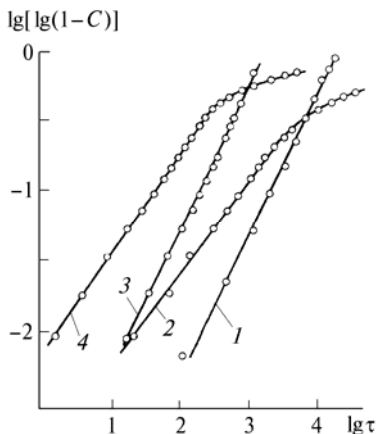
Исследование состава реакционной среды как функции конверсии C_t для ОА различных типов [19] привело к уравнению:

$$C_t = C_r(1 - V_s) \quad (1.2)$$

где C_r – конверсия в гель-фракции; V_s – объемная доля золь-фракции полимера.

При этом значение C_r не изменялось по ходу полимеризации и было равно предельно достижимому значению C_t при данной температуре:

$$C_r = (C_t)_{\text{пр}} = \text{const} \quad (1.3)$$



О постоянстве C_r в ходе полимеризации судили по линейному характеру зависимости $C_t = f(V_s)$, а равенство (1.3) устанавливалось по отрезку, отсекаемому на ординате прямой в координатах $C_t - V_s$ при $V_s \rightarrow 0$ (рис. 1.6).

Рис. 1.5. Зависимость конверсии МГФ-9 от времени τ в координатах уравнения Аврами

Условия полимеризации: 1, 2 – блок; 3, 4 – 50 %-й раствор в бензоле; [ПБ], % (мас.): 1, 3 – 1,0; 2, 4 – 0,1. Показатель уравнения Аврами n : 1 – 1,6; 2 – 1,4; 3, 4 – 2,1

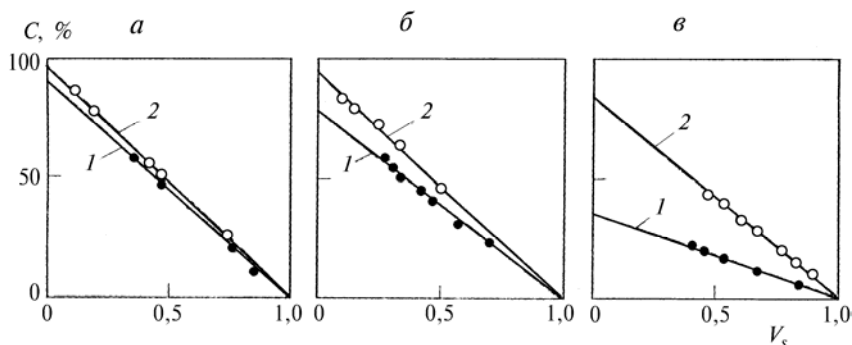


Рис. 1.6. Зависимость выхода золя от конверсии при полимеризации ОЭА различной функциональности n :

a – ТГМ-3 ($n = 2$); $б$ – МТПА ($n = 4$); $в$ – МПА ($n = 6$). Температура, °C: 1 – 60; 2 – 90

Поскольку

$$C_t = C_s V_s + C_r (1 - V_s) \quad (1.4)$$

(где C_s – конверсия в золь-фракции), то из соотношений 1.2 и 1.4 однозначно следует, что $C_s = 0$. То есть золь-фракция состоит только из непрореагировавшего исходного ОЭА и, соответственно, реакционная среда на всем протяжении полимеризационного процесса содержит лишь два компонента – нерастворимый густосетчатый полимер (гель) с предельной глубиной превращения и непрореагировавший исходный ОЭА.

Поскольку это заключение имеет ключевое значение для экспериментального обоснования гипотезы растущих полимерных зерен, состав золь-фракций был определен гель-хроматографическим методом и проанализирован на ненасыщенность. Действительно, золь-фракция представляла собой непрореагировавший олигомер. В том случае, когда $C_r \neq (C_t)_{\text{пр}}$ на всем протяжении полимеризации, золь-фракция также содержит лишь исходный непрореагировавший олигомер [20]. Эта закономерность носит общий характер, она справедлива для ОЭА, различающихся как функциональностью, так и строением олигомерного блока.

Согласно модельному прогнозу полимерные зерна должны состоять из густосетчатых стеклообразных ядер с предельной при данной температуре конверсией и периферических поверхностных слоев с незавершенной сетчатой структурой – реакционных зон, в которых собственно и протекает полимеризация. Автоторможение на глубоких стадиях ТРП в рамках микрогетерогенного механизма интерпретируется как результат перекрытия реакционных зон после стыковки полимерных зерен (см. разд. 1.2.3). Действительно, при полимеризации ОЭА в растворах с добавка-

ми ПАВ в условиях, исключающих агрегацию полимерных зерен с перекрытием их периферических реакционных зон, удалось полностью исключить автоторможение полимеризации (рис. 1.7) [21]. Так, кинетически были идентифицированы поверхностные реакционные зоны полимерных зерен.

Информация об относительных размерах реакционных зон полимерных зерен h/r (рис. 1.8) получена непосредственно из кинетических характеристик процесса полимеризации ОЭА [22] по величинам γ :

$$\gamma = C_{\text{макс}}/C_{\text{пр}} \quad (1.5)$$

где $C_{\text{макс}}$ – конверсия, соответствующая максимальной скорости полимеризации; $C_{\text{пр}}$ – предельно достижимая при данных условиях конверсия.

При этом реакционная среда, заполненная соприкасающимися полимерными зернами, аппроксимируется моодисперсным набором шаров радиусом r (рис. 1.8). По физическому смыслу γ – объемная доля полимерных зерен в реакционной среде в момент их стыковки. В предположении о моодисперсности сферических зерен теоретическое значение γ_t равно 0,64 или 0,72 соответственно при тетрагональной или гексагональной упаковке зерен, а

$$h/r = 1 - (\gamma/\gamma_t)^{1/3} \quad (1.6)$$

Из данных, представленных в табл. 1.1 следует, что характер изменения относительных размеров реакционных зон (поверхностных слоев) полимерных зерен h/r определяется строением олигомера, типом инициатора и температурой полимеризации.

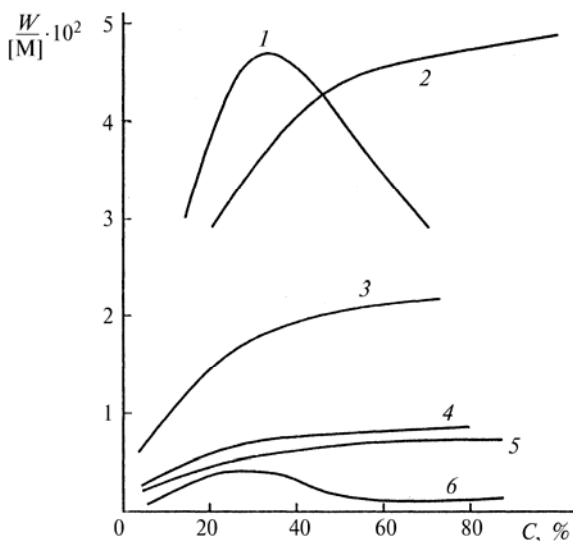


Рис. 1.7. Кинетика полимеризации ТГМ-3 в растворах со стабилизирующими добавками:

1-3 – 40 %-й раствор в ацетонитриле; 4-6 – 30 %-й раствор в гептане.

Тип и концентрация добавки, % (мас.): 1, 6 – без добавки; 2 – коллоксилин, 0,1; 3 – линолевая кислота, 0,2; 4 – полиизопрен, 0,4; 5 – ПАВ, 0,5

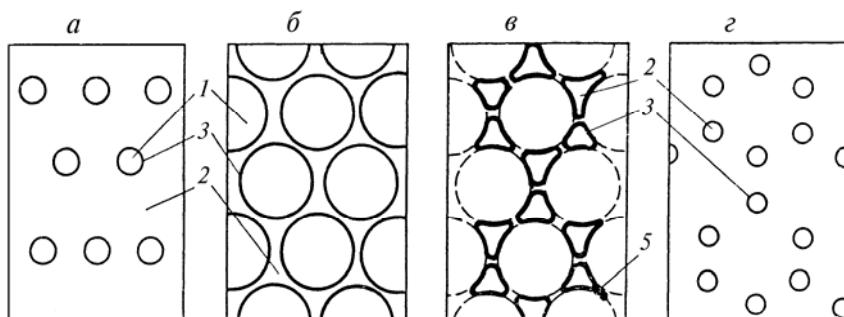
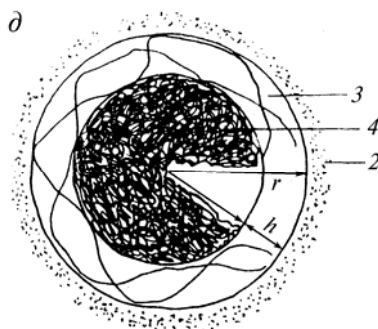


Рис. 1.8. Стадии формирования (а–с) микрогетерогенной структуры сетчатого полимера в процессе ТРП и схема полимерного зерна (д):

а – образование полимерных зерен; б – рост полимерных зерен; в – сращивание полимерных зерен; г – микрогетерогенный сетчатый полимер.

1 – полимерные зерна; 2 – олигомер; 3 – поверхностный слой полимерного зерна; 4 – ядро полимерного зерна; 5 – зона непосредственного соприкосновения полимерных зерен



Корреляция выхода золь-фракции и конверсии ТРП вида (1.2) позволяет предположить следующий механизм роста полимерных зерен. На всем протяжении – от образования до стыковки полимерных зерен (с учетом постоянства их концентрации в реакционной среде), полимеризационный процесс осуществляется путем наращивания все новых и новых слоев полимера по периферии зерен. При этом в растущем периферическом слое с еще незавершенной сетчатой структурой (в реакционной зоне зерна), очевидно, будет существовать радиальный градиент конверсии от $(C_r)_в$ на внутренней стороне периферического слоя, обращенного к ядру зерна, с $(C_r)_в \approx (C_r)_{пр}$ до $(C_r)_п \approx 0$ на внешней стороне слоя, обращенной к прослойке исходного олигомера с нулевой глубиной превращения (рис. 1.8). Средняя конверсия во всем объеме зерна C_r с учетом объема периферического слоя дается выражением

$$C_r = (C_v)_{пр} (1 - V_{сл}) + \bar{C}_{сл} V_{сл} \quad (1.7)$$

где $\bar{C}_{сл}$ и $V_{сл}$ – соответственно средняя конверсия в слое и объем поверхностного слоя зерна.

Таблица 1.1

Значения γ и h/r при полимеризации ТГМ-3 и МГФ-9

Олигомер	Концент- рация инициатора, % (мас.)	γ	h/r	Олигомер	Концент- рация инициатора, % (мас.)	γ	h/r
Инициатор ДАК, 60 °С				Инициатор ЦПК, 40 °С			
ТГМ-3	0,010	0,43	0,12	ТГМ-3	0,010	0,28	0,24
	0,025	0,46	0,10		0,050	0,38	0,16
	0,050	0,50	0,08		0,075	0,42	0,13
	0,075	0,53	0,06		0,100	0,45	0,11
	0,100	0,55	0,05				
МГФ-9	0,075	0,58	0,03	МГФ-9	0,010	0,38	0,16
					0,050	0,40	0,14
					0,075	0,48	0,09
					0,100	0,62	0,01

Пр и м е ч а н и е. Приведенные значения h/r оценены по уравнению (1.6) при $\gamma_T = 0,64$ в предположении более вероятной тетрагональной упаковки зерен [22].

Очевидно, что в конце полимеризационного процесса с достижением предельной конверсии сам факт прекращения полимеризации адекватен утверждению, что растущие периферические слои зерен прекратили свое существование и значение $V_{сл}$ обратилось в нуль. Следовательно, в конце полимеризации соотношение (1.7) переходит в (1.3). На более ранних стадиях полимеризации при $V_{сл} > 0$ справедливо соотношение (1.7), из которого однозначно следует, что $C_r < (C_t)_{пр}$.

В том случае, когда экспериментально наблюдается постоянство C_r и $C_r = (C_t)_{пр}$ (рис. 1.6), соотношения (1.2) и (1.3) не противоречат друг другу лишь при условии, что $V_{сл} \approx 0$ не только в конце полимеризационного процесса, но и на всем его протяжении. Физический смысл этого условия: наращивание полимерных зерен протекает в очень тонких периферических слоях, практически только на самой поверхности зерен, когда $h/r < 0,1$ (табл. 1.1). Когда по ходу полимеризации $C_r < (C_t)_{пр}$ и лишь в конце процесса конверсия в геле (C_r) достигает предельного значения, наращивание полимерных зерен происходит в довольно объемных поверхностных слоях зерен с $h/r \geq 0,1$ (табл. 1.1).

Таким образом, совокупность данных, полученных независимыми экспериментальными методами, полностью подтверждает гипотезу растущих полимерных зерен, в поверхностных слоях которых локализуется полимеризационный процесс.

1.2.3. СРАЩИВАНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ ЗЕРЕН НА ГЛУБОКИХ СТАДИЯХ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Согласно микрогетерогенной модели на глубоких стадиях полимеризации растущие полимерные зерна стыкуются, после чего происходит полимеризационное сращивание дискретных зерен в микрогетерогенное полимерное тело. Монолитизация полимерных зерен должна сопровождаться резким изменением свойств формирующегося полимера. Действительно, по мере роста полимерных зерен реакционная среда неизбежно проходит через два состояния. Первое – пока размеры зерен достаточно малы, реакционная среда представляет собой состояние дисперсии, в которой роль дисперсной фазы выполняют твердые густосетчатые высокопрочные зерна, а роль непрерывной дисперсионной среды – жидкий непрореагировавший олигомер, загущенный проходными полимерными цепями (рис. 1.8, *а, б*). Непрерывная фаза, очевидно, должна иметь уровень прочности, близкий к нулевому, характерный для умеренно концентрированных растворов полимеров. Уровень свойств полимерного материала в целом в этом состоянии определяется свойствами непрерывной фазы, поэтому прочность должна быть очень мала, а проницаемость, наоборот, велика.

Когда размер полимерных зерен в процессе их роста становится таким, что зерна войдут в соприкосновение друг с другом и начнут сращиваться в единую каркасную структуру за счет полимеризации в зонах соприкосновения, реализуется второе состояние реакционной среды. Олигомер, служивший ранее непрерывной фазой, разделенной зонами сращивания зерен на дискретные микрообъемы, становится дисперсной фазой. Наоборот, полимерные зерна в ходе сращивания из дисперсной фазы превращаются в непрерывную фазу (рис. 1.8, *в*). Иными словами, в ходе полимеризации достигается некоторая критическая конверсия $C_{кр}$, которую можно рассматривать как точку инверсии фаз. После $C_{кр}$ наличие структурного каркаса из сросшихся твердых густосетчатых зерен в роли непрерывной фазы должно обязательно привести к скачкообразному изменению свойств полимерного материала вблизи $C_{кр}$. Прочность и модуль упругости при этом резко возрастут, а диффузионная проницаемость, наоборот, резко уменьшится; диффузионные пути, пролежавшие при $C < C_{кр}$ по сплошной, легко проницаемой фазе (олигомер), при $C > C_{кр}$ окажутся перегороженными труднопроницаемыми барьерами.

Стадия монолитизации – заключительная стадия полимеризационного процесса, существование которой является прямым следствием микрогетерогенного механизма ТРП, была впервые экспериментально обнаружена при изучении полимеризации олигомера ТГМ-3 в широко варьируемых условиях [23].

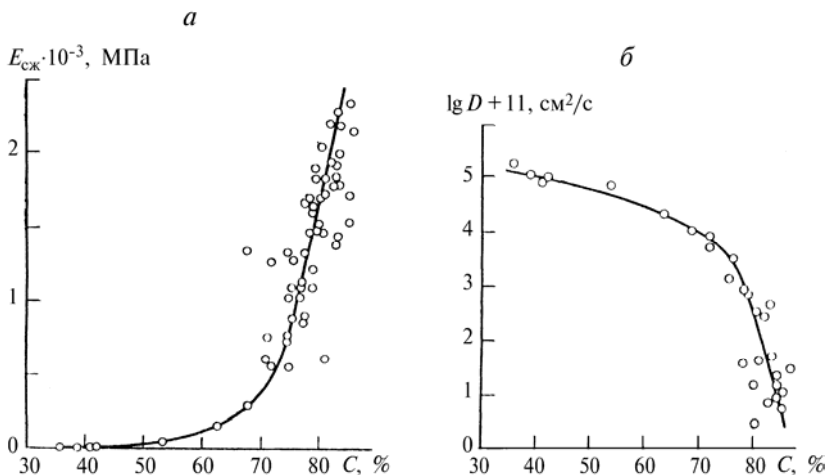


Рис. 1.9. Зависимость модуля упругости при сжатии $E_{сж}$ (а) и коэффициента диффузии ацетона D (б) от конверсии при полимеризации ТГМ-3
Условия полимеризации представлены в табл. 1.2

Степень монолитизации оценивали по модулю упругости полимера при сжатии ($E_{сж}$) и коэффициенту диффузии (D) в полимер ряда растворителей. На рис. 1.9 и из данных, представленных в табл. 1.2, отчетливо видно наличие достаточно узкой области конверсий вблизи $C_{кр} \approx 75\%$, в которой происходит резкое, практически скачкообразное изменение свойств сетчатого полимерного материала: модуль упругости возрастает почти в 3,5 раза от 700 до 2300 МПа, а значение коэффициента диффузии уменьшается в тех же условиях примерно в 1000 раз.

Варьирование условий полимеризации: способа инициирования (вещественное и радиационное), скорости инициирования, температуры, введение ингибиторов, — не изменяет указанный характер зависимости "свойства — конверсия" (см. также [24, с. 69–71]). Можно полагать, что описанная закономерность носит универсальный характер и должна наблюдаться также при ТРП полинепрелельных соединений других типов.

Необходимо отметить, что наблюдаемое резкое изменение свойств в узком интервале конверсий нельзя объяснить обычным гелеобразованием, так как гель-точка в выбранных условиях полимеризации ТГМ-3 лежит в области низких конверсий (при $C < 1\%$). Скачок свойств является именно следствием монолитизации, сращения полимерных зерен. Стадию монолитизации фиксирует также метод светорассеяния как период резкой убыли интенсивности светорассеяния R (рис. 1.3) и столь же резкого сокращения

характеристических размеров рассеивающих центров $\langle a \rangle$ (рис. 1.2). Такие изменения величин R и $\langle a \rangle$ вероятнее всего обусловлены изменением природы рассеивающих центров с переходом реакционной среды от состояния дисперсии растущих полимерных зерен в жидком олигомере к состоянию, когда дисперсной фазой становится олигомер, разделенный зонами срачивания полимерных зерен на дискретные, непрерывно сокращающиеся микрообъемы (рис. 1.8, в, г).

Углубленное исследование [25] позволило установить, что на стадии монолитизации одновременно протекают два химически идентичных, но топологически различных полимеризационных процесса: один, малоэффективный, локализован в широких межзерновых прослойках, другой, высокоэффективный, – в узких зонах стыковки полимерных зерен (рис. 1.8). Под эффективностью в данном случае понимается прирост уровня свойств полимера, характеризующих монолитность, например прирост модуля упругости ΔE , отнесенный к приросту конверсии ΔC (рис. 1.10). Физический смысл нормировки $\Delta E / \Delta C$ – прирост уровня свойств на единицу конверсии.

Эта фундаментальная топологическая особенность экспериментально установлена методом селективного (локального) ингибирования. Селективное ингибирование основано на различной

Таблица 1.2

Модуль упругости при сжатии $E_{сж}$ и коэффициент диффузии ацетона D при различных конверсиях C (полимеризация ТГМ-3)

Условия полимеризации	$C, \%$	$E_{сж},$ МПа	$D \cdot 10^8,$ $\text{см}^2/\text{с}$
50 °С, 240 мин	35,8	5,4	180
20 °С, 150 мин	38,8	10,0	112
60 °С, 180 мин	42,0	13,3	104
60 °С, 240 мин	53,3	50,3	74
100 °С, 25 ч	68,0	297,8	12
60 °С, 61 ч	75,0	564,0	–
60 °С, 180 мин + 100 °С, 24 ч	77,8	928,0	–
60 °С, 365 мин + 100 °С, 24 ч	77,0	1047,6	–
60 °С, 180 мин + ^{60}Co , 1 Мрад за 5 ч	80,2	1736,0	–
60 °С, 180 мин + 100 °С, 24 ч + ^{60}Co , 1 Мрад за 5 ч	79,3	1933,7	1,0
60 °С, 61 ч + 100 °С, 24 ч + ^{60}Co , 1 Мрад за 5 ч	80,4	2079,0	–
20 °С, 150 сут + ^{60}Co , 11,5 Мрад за 10 ч	79,0	1679,2	–
20 °С, 150 сут + ^{60}Co , 20 Мрад за 100 ч	81,4	2230,6	–

Пр и м е ч а н и е. Полимеризация в условиях, указанных в таблице, проведена с инициатором ДАК ($[\text{ДАК}] = 2 \cdot 10^{-2}$ моль/л) и ингибитором 2,4,6-тринитротолуолом ($[\text{ТНТ}] = 5 \cdot 10^{-2}$ моль/л).

$E_{\text{сж}} \cdot 10^{-3}$, МПа

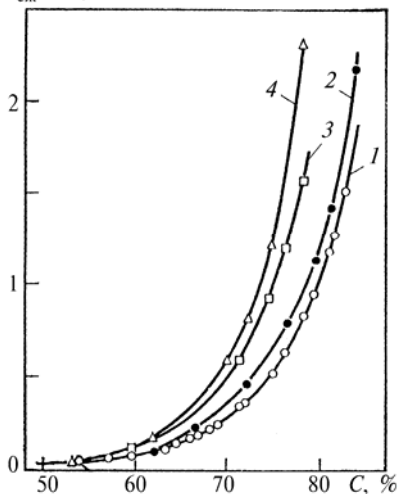


Рис. 1.10. Зависимость модуля упругости при сжатии $E_{\text{сж}}$ от конверсии:

1 – без ингибитора (фотополимеризация при 20 °С); 2–4 – без ингибитора до конверсии $C_{\text{фн}}$, а далее с ингибитором при различных способах дополимеризации: 2 – дополимеризация 5 ч при 90 °С; 3 – радиационная дополимеризация (доза 1 Мрад, мощность 166 рад/с); 4 – дополимеризация фотооблучением при 20 °С

сорбционной способности по отношению к молекулам ингибитора, вводимого в частично сформированный полимер извне, микрообъемов полимера, существенно различающихся плотностью полимерной сетки [26]. Селективное ингибирование осуществлялось следующим образом. В стандартных условиях (при 20 °С с фото-

иницированием в отсутствие ингибитора) готовились образцы полимеров, на которых устанавливали зависимость между модулем упругости при сжатии $E_{\text{сж}}$ и конверсией C . Кривая $E_{\text{сж}} = f(C)$ с четко выраженным резким ростом величины $E_{\text{сж}}$, соответствующим стадии монолитизации (рис. 1.10, кривая 1), служила эталоном сравнения при выявлении эффекта локального ингибирования. Затем в тех же стандартных условиях готовились образцы форполимеров с различными конверсиями $C_{\text{ф}}$ и соответственно с различными модулями упругости при сжатии $E_{\text{ф}}$. Эти образцы форполимеров насыщались из паров стабильными нитроксильными радикалами 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксидом – эффективным ингибитором радикальной полимеризации, который, диффундируя в полимеры ОЭА, не способен сорбироваться в микрообъемах с достаточно густой полимерной сеткой [26]. После насыщения проводилась дополимеризация образцов при термическом, фото- или радиационном инициировании до конверсий $C = C_{\text{ф}} + \Delta C$ и соответственно $E_{\text{сж}} = E_{\text{ф}} + \Delta E$ (кривые 2–4 на рис. 1.10 и данные табл. 1.3).

Сопоставление кривых $E_{\text{сж}} = f(C)$ (рис. 1.10) показывает, что начиная с некоторой критической конверсии $C_{\text{кр}} \approx 60\%$ модуль упругости образцов, полученных в две стадии (форполимеризацией без ингибитора и дополимеризацией с ингибитором, кривые 2–4), всегда выше, чем у эталонных образцов, полученных без ингибитора (кривая 1). Это указывает на существенное структурное различие образцов, подвергнутых ингибированию, причем эти структурные

особенности возникают только в процессе дополимеризации при очень малом по сравнению с исходным значением C_{Φ} приращении конверсии ΔC (табл. 1.3). Действительно, основная часть полимеризационного процесса до достижения C_{Φ} протекает для сопоставляемых образцов в одинаковых условиях и, следовательно, с образованием идентичной структуры. Так, максимальное значение ΔC при дополимеризации составляло 6,5 % и наблюдалось при $C_{\Phi} = 67,0$ %. Для этого образца $C = C_{\Phi} + \Delta C = 73,5$ %, модуль упругости более чем в 2 раза выше, чем для эталонного образца с такой же конверсией (кривые 1 и 4 на рис. 1.10 при $C = 73,5$ %). Аналогичные по масштабам эффекты получаются при сопоставлении $E_{сж}$ любых пар ингибированного и неингибированного (эталонного) образцов при равных C .

Таблица 1.3

**Изменение свойств неингибированных полимеров ТГМ-3
после дополимеризации в присутствии ингибитора**

Форполимер		Полимер после дополимеризации				
C_{Φ} , %	E_{Φ} , МПа	C , %	$E_{сж}$, МПа	ΔC , %	ΔE , МПа	$\Delta E/\Delta C$, МПа/%
Фотополимеризация						
53,5	50	53,7	50	0,2	—	—
62,0	100	63,0	170	1,0	70	70
66,0	180	70,4	580	4,4	400	90
67,0	185	73,5	810	6,5	950	153
75,0	510	79,0	2300	4,0	1790	447
Радиационная полимеризация						
54,0	80	54,1	60	0,1	—	—
59,5	75	59,7	110	0,2	35	175
63,3	115	63,6	220	0,3	105	350
64,4	140	65,0	270	0,6	130	217
68,0	210	71,5	590	3,5	380	109
71,4	350	74,5	910	3,1	560	181
76,5	630	78,5	1560	2,0	930	465
Термическая полимеризация						
57,0	60	57,2	60	0,2	—	—
64,6	150	65,4	180	0,8	30	37
66,0	170	67,2	250	1,2	80	67
69,0	200	74,3	580	5,3	320	60
75,0	530	78,1	1040	3,9	510	130
71,8	370	76,1	740	4,3	370	86
81,0	1180	84,5	2150	3,5	970	277

Примечание. Условия дополимеризации см. на рис. 1.10.

Иными словами, наблюдается парадоксальный эффект: ингибирование существенно повышает упругость полимера, если сравнение проводить при равных конверсиях, или, точнее, в присутствии ингибитора полимеризационный процесс становится более эффективным в аспекте структурообразования. Тривиальное влияние ингибитора сводится к укорачиванию длины цепи в ходе полимеризации, а это никоим образом не может содействовать структурообразованию. Увеличение эффективности структурообразования в присутствии ингибитора – парадоксальный эффект, если не принимать во внимание микрогетерогенную модель полимеризационного процесса. В рамках модели этот эффект представляется совершенно естественным.

Действительно, полимеризация, протекающая в двух различных зонах 2 и 5 (рис. 1.8, в), вносит совершенно неравноценный вклад в структурообразование при монолитизации (образование полимерного геля за счет срачивания полимерных зерен). Вклад процесса, локализованного в узкой зоне непосредственного соприкосновения полимерных зерен (зона 5), в формирование монолита максимален, а вклад процесса, локализованного в широких межзерновых прослойках (зона 2), наоборот, минимален. Если ингибитор, диффундирующий в полимер извне, не проникает вовсе или проникает мало в зону непосредственного соприкосновения полимерных зерен из-за диффузионных затруднений, то ингибирование будет селективно подавлять лишь малоэффективную для структурообразования полимеризацию в широких межзерновых прослойках. Поэтому при дополимеризации в присутствии ингибитора протекает лишь высокоэффективная для структурообразования полимеризация в узких зонах непосредственного соприкосновения полимерных зерен, в которых ингибитора нет или очень мало. Положительное влияние ингибитора на структурообразование в рамках микрогетерогенной модели получает естественное объяснение. Тем самым можно считать установленным протекание двух топологически различных полимеризационных процессов на глубоких стадиях ТРП.

1.3. СТРУКТУРНО-ФИЗИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ, ПРОТЕКАЮЩИЕ ПО ХОДУ ТРЕХМЕРНОЙ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Структурно-физические процессы микросинерезиса, микроперераспределения и локального стеклования, которые происходят одновременно с ТРП, обуславливают ее микрогетерогенный механизм и микрогетерогенную структуру образовавшегося сетчатого полимера. Эти процессы должны обязательно

изучаться наряду с кинетикой полимеризации. Такой подход был развит и последовательно реализован в работах авторов [24, 27].

1.3.1. МИКРОСИНЕРЕЗИС ЖИДКИХ КОМПОНЕНТОВ РЕАКЦИОННОЙ СРЕДЫ

Микросинерезис обусловлен термодинамической несовместимостью густосетчатых полимеров с жидкой фазой реакционной среды. Как только при данном соотношении полимер/жидкая фаза в каком-то объеме реакционной среды густота сетки в полимере превысит значение, соответствующее условию равновесного набухания [28], начинается расслаивание (синерезис) с выделением избытка жидкой фазы из сетчатого полимера. Наиболее детально это явление было изучено Душеком [8, 29, 30], показавшим, что в густосетчатых полимерах вследствие сильных диффузионных затруднений процесс расслаивания, как правило, не доходит до макроскопического разделения среды на два слоя, а прекращается на стадии микрорасслаивания (микросинерезиса). Выделившиеся из наиболее густо сшитых микрообъемов капельки жидкости микроскопических размеров занимают микрообъемы, сшитые наименее густо, образуя метастабильную микронеоднородную систему.

Микросинерезис в ходе полимеризации ОЭА удалось идентифицировать на примере полимеризации олигомера ТГМ-3 в растворах [31], используя метод светорассеяния в переменном температурном поле, который позволяет варьировать совместимость густосетчатого полимера с раствором, а также условия равновесного набухания полимерных сеток.

В полимеризации ТГМ-3 в 70 %-х растворах ацетонитрила и ДМФА до определенной критической конверсии $C_{кр}$ отмечается отрицательный температурный коэффициент светорассеяния (ОТКС): понижение температуры вызывает увеличение интенсивности светорассеяния R , а повышение температуры, напротив, приводит к резкому падению R (рис. 1.11, *a*). По достижении $C_{кр}$ происходит инверсия температурного коэффициента светорассеяния – ОТКС изменяется на ПТКС (положительный температурный коэффициент светорассеяния). Контрольные опыты показали, что сама по себе перемена температуры не изменяет интенсивности светорассеяния олигомера, в котором не происходит полимеризации. Величина $C_{кр}$ примерно соответствует диапазону конверсий, в котором автоускорение полимеризации сменяется автоторможением. В рамках микрогетерогенного механизма ТРП автоторможение интерпретируется как перекрытие реакционных зон (поверхностных слоев) при стыковке полимерных зерен (см. разд. 2.1.2). Впол-

не достоверно, что инверсия температурного коэффициента светорассеяния по достижении $C_{кр}$ вызвана переходом реакционной среды из состояния дисперсии полимерных зерен в растворе олигомера в состояние микрогетерогенного полимерного тела, когда сросшиеся полимерные зерна становятся непрерывной фазой, а непрореагировавший олигомер и растворитель оказываются в дискретных микрообъемах редкосетчатых межзерновых прослоек.

Масштаб флуктуаций плотности (показателя преломления) для каждого состояния реакционной среды определяет величину интенсивности светорассеяния $R = f(\Delta n)$, в свою очередь

$$\Delta n = n_{п} - n_{ж} \quad (1.8)$$

где $n_{п}$ и $n_{ж}$ — показатели преломления соответственно полимерной и жидкой компоненты реакционной среды.

ПТКС микрогетерогенного полимера предопределяется резким различием в коэффициентах температурного расширения густо- и редкосетчатых микрообъемов [32]. В первом приближении можно полагать, что с изменением температуры расширяются (сжимаются) только редкосетчатые межзерновые прослойки, а объем густосетчатого полимера остается неизменным и соответственно $n_{п} = \text{const}$. Расширение межзерновых прослоек (падение их плотности) с увеличением температуры сопровождается уменьшением $n_{ж}$ и соответственно ростом Δn и интенсивности светорассеяния R .

ОТКС дисперсии полимерных зерен в растворе олигомера до $C_{кр}$ не удастся интерпретировать без учета микросинерезиса в по-

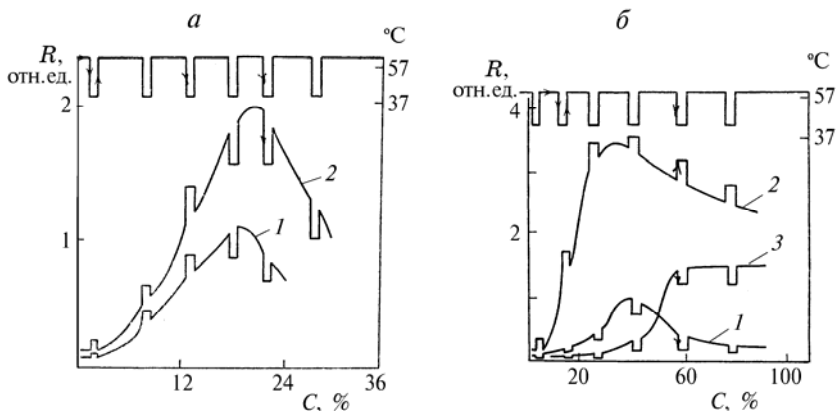


Рис. 1.11. Изменение приведенной интенсивности светорассеяния при полимеризации ТГМ-3 в растворах ацетонитрила (1) и ДМФА (2, 3) в переменном температурном поле 40–60 °С:

а: 1, 2 – 70 % (об.) ТГМ-3, [ДАК] = $3,05 \cdot 10^{-3}$ моль/л; б: 2 – 40 % (об.) ТГМ-3, [ДАК] = $3,05 \cdot 10^{-3}$ моль/л; 1, 3 – 10 % (об.) ТГМ-3, [ДАК] = $6 \cdot 10^{-3}$ моль/л

верхностных растущих слоях полимерных зерен, слоях с незавершенной сетчатой структурой и радиальным градиентом густоты сетки. Действительно, с понижением температуры падает совместимость сетчатого полимера с раствором полимера и уменьшается объем (растет плотность) поверхностных слоев полимерных зерен с соответствующим увеличением показателя преломления $n_{\text{п}}$. При этом должно происходить выделение (миросинерезис) жидкой фазы из более густосетчатых частей поверхностных слоев полимерных зерен в менее густосетчатые части вплоть до достижения условия равновесного набухания полимерной сетки при более низкой температуре. Разность показателей преломления (Δn) полимерные зерна – раствор олигомера возрастает, что ведет к увеличению интенсивности светорассеяния R с понижением температуры.

Предлагаемая трактовка экспериментальных данных подтверждается изменением характера температурной зависимости интенсивности светорассеяния с разбавлением растворов. Полимеризация ТГМ-3 в 40 %-м растворе ДМФА, когда исключена стыковка полимерных зерен с перекрытием их поверхностных слоев, не сопровождается инверсией температурного коэффициента светорассеяния: ОТКС наблюдается с малых конверсий вплоть до полного завершения процесса (кривая 2 на рис. 1.11, б). В условиях еще большего разбавления, в 10 %-х растворах, когда основной вклад в инкремент показателя преломления системы Δn вносит изменение плотности растворителя, а не полимера, система имеет ПТКС на всем протяжении полимеризации (кривые 1 и 3 на рис. 1.11, б); в этих условиях основными рассеивателями остаются флуктуации поляризуемости (плотности) раствора независимо от конверсии.

Можно полагать, что микросинерезис при полимеризации ОЭА в блоке из-за высокого термодинамического сродства олигомеров к собственным полимерам [16] протекает не столь интенсивно, как при полимеризации в растворителях, вследствие чего не удалось установить это явление методом светорассеяния при полимеризации ОЭА в блоке [32].

1.3.2. МИКРОПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЕ ВЕЩЕСТВ, РАСТВОРЕННЫХ В ЖИДКИХ КОМПОНЕНТАХ

Микросинерезис жидких компонентов реакционной среды должен неизбежно повлечь за собой микрообъемное (локальное) перераспределение твердых веществ (инициаторов, ингибиторов), растворенных в жидких компонентах (олигомеры, растворители)*.

* В макроскопическом масштабе объемное распределение растворенных веществ при этом остается неизменным, изменения фиксируются лишь при наблюдении в масштабной шкале, соизмеримой с размером полимерных зерен и межзерновых прослоек.

Микроперераспределение инициаторов в процессе ТРП удалось идентифицировать на примере полимеризации олигомера ТГМ-3 [33]. Применялся метод ЭПР, который позволяет определить концентрацию метакрилатных радикалов R_m^\bullet , стабилизированных в полимерной матрице [34, с. 137; 35]. Радикалы R_m^\bullet возникают по реакциям:



где I – молекула инициатора; M – молекула мономера; R_i^\bullet – свободный радикал, образовавшийся при распаде инициатора.

При конверсии, близкой к предельной, практически все остаточные метакрилатные группы соединены ("подвешены") химическими связями с густосетчатым жестким полимерным каркасом и поэтому обладают чрезвычайно ограниченной трансляционной подвижностью. Естественно, что и продукт присоединения R_i^\bullet к M радикал R_m^\bullet тоже малоподвижен и поэтому стабилизируется в полимерной матрице (не рекомбинирует за время наблюдения), накапливаясь до концентраций, вполне доступных для метода ЭПР. Накопление R_m^\bullet прекращается по достижении предельной концентрации $[R_m^\bullet]_{пр}$, при которой среднее расстояние между соседними R_m^\bullet становится столь малым, что характеристическое время их диффузии друг к другу уменьшается до значений, соизмеримых со временем наблюдения. Взаимодействие



реализующееся в результате диффузии на фоне продолжающегося генерирования R_m^\bullet по реакциям (0) и (1), приводит к установлению динамического равновесия на уровне $[R_m^\bullet]_{пр}$. Содержание метакрилатных групп в полимерной матрице при любых практически достижимых глубинах полимеризации на несколько порядков больше, чем концентрация радикалов R_i^\bullet . Поэтому образование и стабилизация R_m^\bullet происходит всегда в том же микрообъеме, где появляются R_i^\bullet при распаде инициатора, т. е. в местах локализации инициатора.

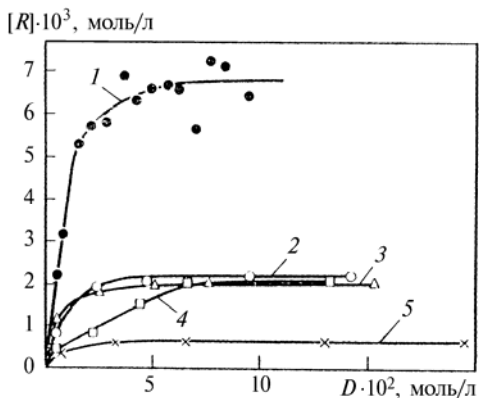
В случае вещественного иницирования фотолизом инициаторов различной природы значение $[R_m^\bullet]_{пр}$ не превышает $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л (рис. 1.12). Дополнительное облучение этих образцов источником ^{60}Co приводит к возрастанию значения $[R_m^\bullet]_{пр}$ не менее чем в 3 раза (до $[R_m^\bullet]_{пр} = (6-7) \cdot 10^{-3}$ моль/л). Таким образом, наблюдаются огромные по сравнению с исходными $[R_m^\bullet]_{пр}$ приращения $\Delta[R_m^\bullet]_{пр}$, что свидетельствует о микроперераспределении инициаторов в ходе полимеризации ТГМ-3.

Рис. 1.12. Зависимость концентрации метакрилатных радикалов, стабилизированных в полимерах ТГМ-3, от дозы иницирования

Способ генерирования радикалов: 1 – облучение ^{60}Co ; 2–4 – фотохимическое иницирование.

Фотоинициаторы: 2 – метилбензоат; 3 – бензофенон; 4 – пероксид бензоила; 5 – ДАК.

Условия генерирования радикалов: температура 20 °С, образцы полимеров с $C = 79,0\%$

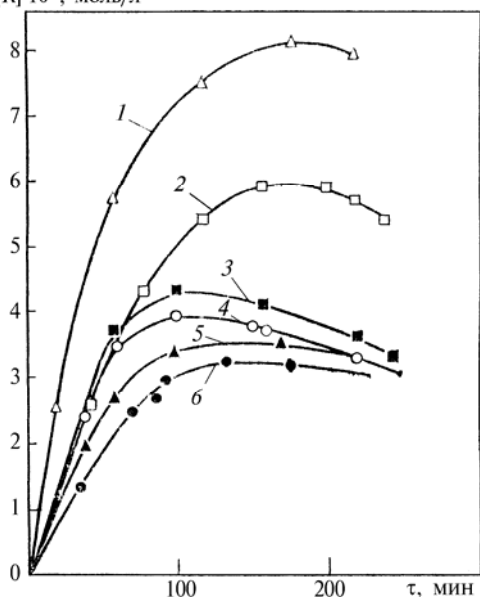


Действительно, если микроперераспределение имеет место, то инициатор занимает не весь объем полимера, а лишь какую-то его часть, и метакрилатные радикалы R_m^\bullet , генерированные фотоллизом, также образуются лишь в тех микрообъемах, в которых имеется инициатор. Микрообъемы полимера, свободные от R_m^\bullet ("пустые" микрообъемы), потенциально способны стабилизировать дополнительное к $[R_m^\bullet]_{\text{пр}}$ количество R_m^\bullet . Повторное генерирование радикалов γ -облучением, в результате которого R_i^\bullet образуются равномерно во всем микрообъеме полимера, как в "пустых", так и в предельно заполненных R_m^\bullet , должно привести к росту предельной величины R_m^\bullet до значения $[R_m^\bullet]_{\text{пр}} + \Delta[R_m^\bullet]_{\text{пр}}$. Приращение $\Delta[R_m^\bullet]_{\text{пр}}$ пропорционально общей доле "пустого" объема полимера, поскольку в микрообъемах, где локализован инициатор, уже достигнуто динамическое равновесие на уровне $[R_m^\bullet]_{\text{пр}}$.

Микроперераспределение при полимеризации ТГМ-3 было независимо подтверждено обнаружением зависимости $[R_m^\bullet]_{\text{пр}}$ от предыстории полимерной матрицы [33]. С повышением температуры полимеризации от 30 до 90 °С значение $[R_m^\bullet]_{\text{пр}}$ уменьшается в 2,5 раза, несмотря на равенство сравниваемых образцов полимера по конверсии (рис. 1.13). С повышением температуры полимеризации растворимость инициатора в олигомере возрастает, и поэтому момент достижения состояния насыщенного раствора по концентрации инициатора материалом прослоек наступает позднее при более высоких конверсиях. Таким образом, возрастает доля "пустого" объема в конечном полимере, а доля объема, заселенного инициатором, уменьшается с соответствующим уменьшением значения $[R_m^\bullet]_{\text{пр}}$, которое зависит в пределах образцов данной серии только от доли заселенного объема.

При микроперераспределении инициатор отжимается в редкосетчатые микрообъемы полимера, которые в отличие от густосетчатых микрообъемов диффузионно легко доступны [26]. Это открыло возможность подтвердить перераспределение инициатора в ходе полимеризации ТГМ-3 еще одним независимым способом — путем диффузионного зондирования полимерной матрицы, содержащей стабилизированные метакрилатные радикалы R_m^\bullet [33]. В качестве зонда использовали оксид азота, реагирующий при диффузии в образцы полимера с радикалами $R_m^\bullet + NO \rightarrow$ гибель. Зондировались полимерные образцы с глубиной превращения 75,5 %, в которых R_m^\bullet генерировались фотолизом инициатора (серия А) и радиационным иницированием ^{60}Co (серия Б). В серии А доля R_m^\bullet , погибших при взаимодействии с NO, значительно выше, чем в серии Б (рис. 1.14). Этот результат легко интерпретировать с учетом микроперераспределения инициатора. Действительно, соотношение объемов, доступных и недоступных для молекул зонда в полимерах обеих серий, совершенно одинаково, так как образцы полимеров совершенно идентичны. Однако из-за микроперераспределения инициатора заселенность радикалами R_m^\bullet микрообъемов, недоступных для NO, в случае генерирования радикалов фотолизом значительно ниже, чем при радиационном генерировании. Это является следствием

$[R] \cdot 10^4$, моль/л



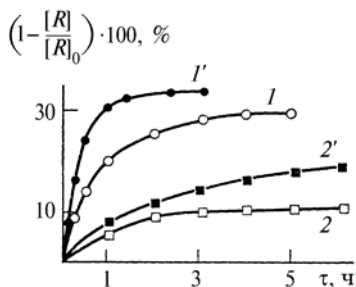
микроперераспределения, которое приводит к образованию "пустых" (не заселенных молекулами инициатора и соответственно радикалами R_m^\bullet) микрообъемов, недоступных для NO ядер полимерных зерен.

Рис. 1.13. Зависимость концентрации метакрилатных радикалов, стабилизированных полимерной матрицей, от продолжительности фотооблучения полимеров ТГМ-3, полученных при следующих температурах, °C:

1 — 30; 2 — 40; 3 — 50; 4 — 60; 5 — 70; 6 — 90. [ДАК] = 0,5 % (мас.). Для всех образцов полимеров $C = 78,0$ %

Рис. 1.14. Кинетика гибели метакрилатных радикалов, генерированных фото- (1, 1') и радиационным облучением (2, 2') полимеров ТГМ-3, в зависимости от времени диффузии NO

Полимеры получены при 20 °С, [ДАК] = 0,5 % (мас.) за 16 ч с конверсией $C = 75,5\%$. 1, 2 – монолит; 1', 2' – раздробленный полимер



Методом ЭПР в варианте спин-зонда установлено также микроперераспределение аддукта >NOR (продукта взаимодействия стабильного нитроксильного радикала >NO^\bullet и цианизопропильного радикала R_n^\bullet) в процессе полимеризации олигомеров ТГМ-3 и МГФ-9 [27, с. 75; 36].

Таким образом, на примере инициаторов и аддуктов стабильных нитроксильных радикалов можно считать надежно установленным микроперераспределение веществ, растворенных в жидких олигомерах, в процессе ТРП.

1.3.3. ЛОКАЛЬНОЕ СТЕКЛОВАНИЕ ГУСТОСЕТЧАТЫХ МИКРООБЪЕМОВ ПОЛИМЕРА

Согласно микрогетерогенной модели полимерные клубки – частицы микрогеля, вследствие локального гель-эффекта имеют большую конверсию, чем среднеобъемная. В таких сетчатых микрообъемах по достижении критической концентрации узлов полимерной сетки сегментальное движение полимерных цепей вырождается и происходит локальное стеклование.

Идентификация локального стеклования в процессе ТРП осуществлена на примере полимеризации олигомера ТГМ-3 методом дифференциальной сканирующей калориметрии [15]. Наличие застеклованных объемов в образцах полимеров определяли по увеличению дифференциального теплового потока $\partial\Delta H/\partial t$ – так называемому "скачку теплоемкости", который обусловлен переходом полимера или его части из стеклообразного в высокоэластическое состояние [37, с. 164]. Температурную зависимость $\partial\Delta H/\partial t$ устанавливали при сканировании температуры в интервале 20–200 °С с учетом того, что при $T > 200$ °С начинается термическая деструкция полимеров ОЭА [38]. Изменение дифференциального теплового потока происходит в определенном температурном интервале (рис. 1.15), средняя температура которого принималась за

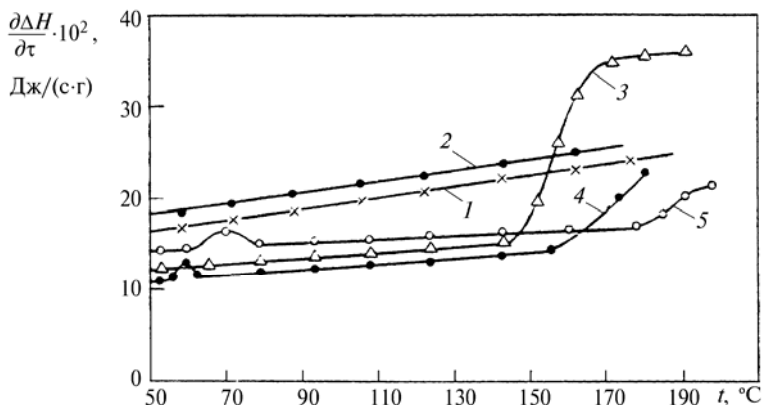


Рис. 1.15. Изменение дифференциального теплового потока в процессе нагревания полимеров ТГМ-3
Конверсия, %: 1 – 0,0; 2 – 6,0; 3 – 10,0; 4 – 27,0; 5 – 35,0

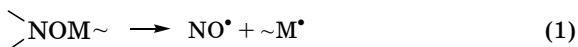
температуру стеклования T_g . Образцы для калориметрических измерений, полученные полимеризацией ТГМ-3 при 60°C , имели конверсию C от 0 до 35,0 %. Этот диапазон конверсий охватывает начальную и среднюю стадии полимеризации, когда происходит образование и рост полимерных зерен (разд. 1.2.1, 1.2.2). Для предотвращения полимеризации в процессе сканирования температуры образцы насыщали ингибитором – стабильным нитроксильным радикалом.

Из результатов измерения дифференциального теплового потока при сканировании температуры (рис. 1.15) следует, что какая-то часть реакционной среды находится в стеклообразном состоянии уже на малых конверсиях C (при $6 < C \leq 10\%$), причем стеклование происходит именно локально в микрообъемах гелеобразного в целом при $C < 10\%$ полимера. Достовернее всего эти способные к расстеклованию микрообъемы полимера можно отождествить с прилегающими к ядрам полимерных зерен слоями с незавершенной сетчатой структурой (см. рис. 1.8). Стеклообразные ядра полимерных зерен с завершенной сетчатой структурой не способны расстекловываться, поэтому они не идентифицируются методом ДСК (разд. 1.4.2).

В целом на примере полимеризации ОЭА структурно-физические процессы микросинерезиса и микроперераспределения компонентов реакционной среды, а также локального стеклования достаточно густосетчатых микрообъемов этой среды можно считать надежно установленными.

1.4. МИКРОГЕТЕРОГЕННАЯ СТРУКТУРА СЕТЧАТЫХ ПОЛИМЕРОВ

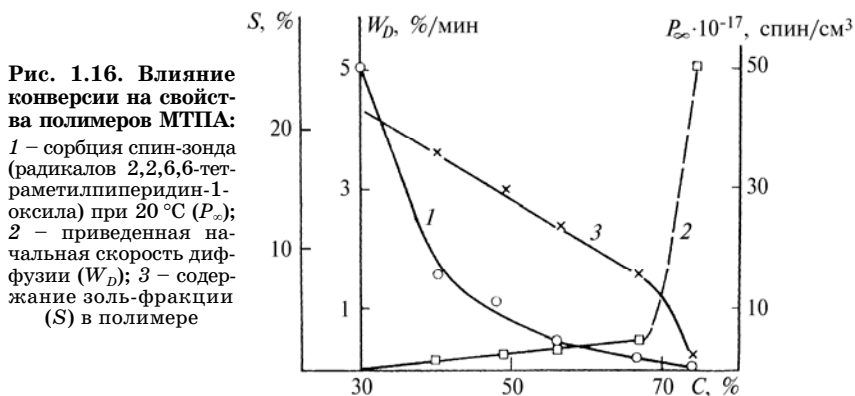
Микрогетерогенность структуры сетчатых полимеров была установлена методом ЭПР в варианте спин-зонда [26, 39]. Парамагнитный зонд 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил (>NO^\bullet) вводился в полимер сорбцией из паров или в исходный олигомер до начала полимеризации с последующей регенерацией молекул зонда в полимере из аддукта >NOM^\sim по реакциям [40]:



где $\sim\text{M}^\bullet$ – радикал-носитель цепи.

Сорбция молекул зонда сетчатым полимером происходит селективно, только редкосетчатым материалом прослоек, в то время как густосетчатые полимерные зерна остаются на время эксперимента диффузионно недоступными [25, 26, 39]. Напротив, регенерационный способ позволяет ввести спин-зонд не только в прослойки, но также в полимерные зерна [36, 41].

Селективность сорбции молекул спин-зонда именно материалом прослоек была доказана совокупностью следующих результатов [26]. Предельная сорбция спин-зонда снижается с ростом конверсии пропорционально уменьшению выхода золь-фракции, отождествляемой с материалом прослоек. При этом пропорциональная зависимость соблюдается на глубоких стадиях полимеризации в широком интервале конверсий (рис. 1.16). При радиационном облучении полимеров ОЭА, содержащих сорбированный спин-зонд, наблюдаются сигналы ЭПР (рис. 1.17), представляющие собой



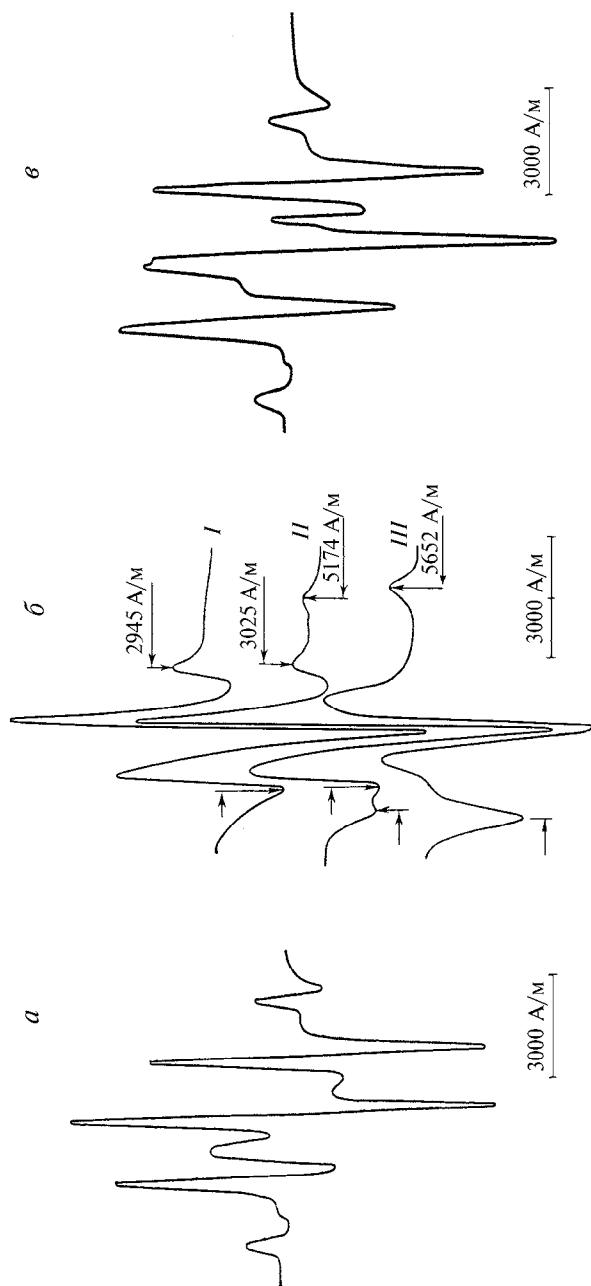
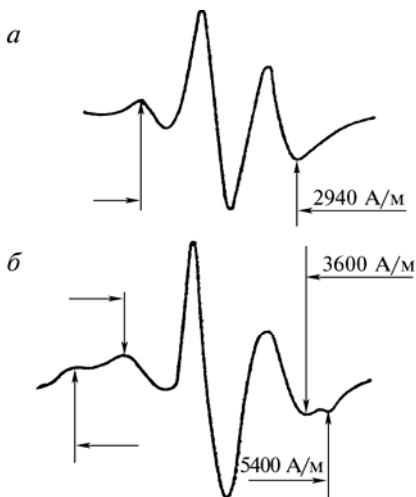


Рис. 1.17. Спектры ЭПР полиметилметакрилатных и нитроксильных радикалов в полимере МТПА с конверсией 67,0 % :
а – спектр полиметилметакрилатных радикалов, генерированных облучением полимера на источнике ^{60}Co дозой 2 Мрад;
б – спектр 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксида (NO^\bullet) в полимере, насыщенном NO^\bullet из паров до $[\text{NO}^\bullet] = 1 \cdot 10^{17}$ спин/см 3 в температурном интервале $-80 \div +20^\circ\text{C}$; I – высокотемпературная область; II – переходная область; III – низкотемпературная область; в – суперпозиция спектров полиметилметакрилатных и нитроксильных радикалов; полиметилметакрилатные радикалы генерированы облучением ^{60}Co дозой 2 Мрад, полимеры насыщены нитроксильными радикалами из паров NO^\bullet до $[\text{NO}^\bullet] = 1 \cdot 10^{17}$ спин/см 3

Рис. 1.18. Спектры ЭПР нитроксильных радикалов (2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксила), регенерированных в полимере ТГМ-3 при 65 °С:
а – за 1 ч; б – за 24 ч



суперпозицию спектров спин-зонда и метакрильного радикала. Поскольку последний является чрезвычайно реакционно-способным, стабилизация его происходит только при локализации в жестких (густосетчатых) микрообъемах полимерного материала, т. е. в зернах и в зонах их сращивания. Сосуществование без рекомбинации стабилизированного полимерной матрицей реакционноспособного метакрильного радикала и высокоподвижного (судя по величине времени корреляции τ_c) стабильного нитроксильного радикала в пределах одного и того же полимерного материала возможно только в том случае, если они локализованы в разных микрообъемах. Следовательно, спин-зонд сорбируется лишь в рыхлых микрообъемах (материал прослоек), в которых стабилизация метакрильных радикалов не происходит.

Регенерационный способ введения спин-зонда в полимер дал возможность идентифицировать оба типа микрообъемов – рыхлые редкосетчатые и плотные густосетчатые, в полимерах ТГМ-3 и МГФ-9 методом ЭПР [36, 41]. Спектр регенерированного спин-зонда в полимере ТГМ-3 представляет собой суперпозицию двух спектров: узкого (3600 А/м) и широкого (5400 А/м) (рис. 1.18) [41]. Для узкого спектра время корреляции τ_c спин-зонда составило $1 \cdot 10^{-9}$ с, а для широкого – $1 \cdot 10^{-7}$ с. Поскольку величина τ_c определяется молекулярной подвижностью структурных элементов в том микрообъеме, где локализуется молекула зонда [42, 43], то столь резкое (на два порядка!) различие в величинах τ_c однозначно свидетельствует о локализации спин-зонда в микрообъемах двух типов, кардинально различающихся молекулярной подвижностью. Эти типы микрообъемов можно достоверно отождествить с рыхлыми редкосетчатыми прослойками и плотными густосетчатыми полимерными зернами.

1.4.1. МЕЖЗЕРНОВЫЕ ПРОСЛОЙКИ

Межзерновые прослойки, разделяя на стадии роста полимерные зерна, после сращивания полимерных зерен оказываются включенными в структуру сетчатых полимеров, обуславливая ее

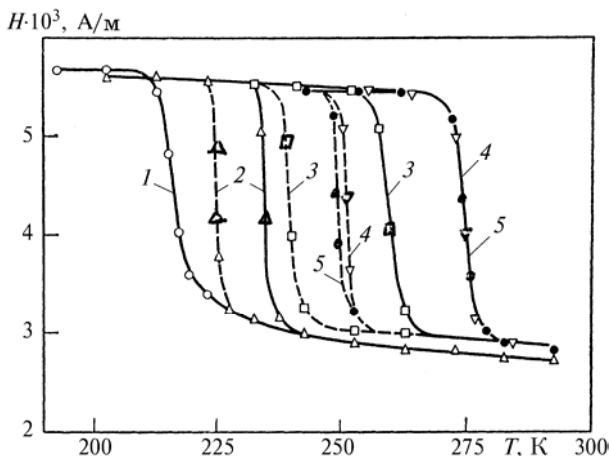


Рис. 1.19. Зависимость ширины спектра ЭПР 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксида от температуры в полимере ТГМ-3 с различной конверсией

Конверсия, %: 1 – 0,0; 2 – 26,0; 3 – 51,0; 4 – 58,0; 5 – 73,0.

Переходные области $\Delta T_{1,2}$ ограничены со стороны T_1 сплошной линией, а со стороны T_2 – пунктирной линией

микрогетерогенность. Исследование температурной зависимости формы спектра ЭПР спин-зонда, селективно сорбированного материалом прослоек, позволило обнаружить в прослойках переходы типа стеклования и по характеру переходов установить структурную неоднородность самого материала прослоек [39].

Зондированию подверглись полимеры ТГМ-3 с различной глубиной превращения. Во всех случаях, независимо от конверсии образца, при сканировании температуры в интервале $-80 \div +20$ °C наблюдали три характерные области изменения ширины спектра ЭПР нитроксильного спин-зонда (рис. 1.17, б). В высокотемпературной области отмечен узкий спектр (2945–3025 А/м), в низкотемпературной области – широкий спектр (5413–5650 А/м). Между этими областями в определенном температурном интервале $\Delta T_{1,2} = T_2 - T_1$ (переходная область) с повышением температуры растет интенсивность узкого сигнала за счет интенсивности широкого сигнала вплоть до полного исчезновения последнего при T_2^* . Выше T_2 наблюдается только узкий сигнал, ниже T_1 , наоборот, – только широкий сигнал. Ширина переходной области $\Delta T_{1,2}$ между температурами T_1 и T_2 зависит от конверсии C (рис. 1.19), сужаясь с

* Специальными опытами с варьированием скорости изменения температуры в интервале $\Delta T_{1,2}$ было показано, что отношение интенсивностей широкого и узкого сигналов является однозначной функцией температуры и не зависит от времени.

уменьшением C , а в пределе для исходного олигомера (при $C = 0$) переходная область вырождается до нуля:

$C, \%$	0	25,8	51,1	58,3	72,9
$\Delta T_{1,2}, \text{град}$	0	7	20	23	25

Уширение сигнала нитроксильного зонда установлено при переходе через температуру стеклования T_g в область температур $T < T_g$ для ряда полимеров [42, 43]. Оно обусловлено "вымораживанием" сегментальной подвижности макромолекул с соответствующим торможением вращательной подвижности зонда. Однако ни в одном из этих случаев не наблюдалось переходной области значимой ширины, всегда $\Delta T_{1,2} \rightarrow 0$. В микрогетерогенных полимерных матрицах, состоящих из полимеров с различными T_g , удалось зарегистрировать температурную область сосуществования широкого и узкого сигналов нитроксильного зонда при температурах выше T_g первого полимера, но ниже T_g второго полимера [44, 45]. Однако эта переходная область отличается от наблюдавшейся для спин-зонда, селективно сорбированного полимерами ТГМ-3. В микрогетерогенных полимерных матрицах в переходной области интенсивность обоих сосуществующих сигналов (широкого и узкого) остается неизменной. Напротив, в прослойках полимеров ТГМ-3 происходит непрерывное уменьшение интенсивности узкого сигнала нитроксильного зонда по мере продвижения от высокотемпературной границы T_1 к низкотемпературной границе T_2 .

С учетом этих результатов обсуждаемые данные можно интерпретировать как проявление микронеоднородности полимерного материала прослоек: узкий сигнал отвечает дефектным микрообъемам с разреженной сеткой (с пониженной концентрацией узлов) и, соответственно, с более высокой подвижностью молекул спин-зонда (время корреляции $\tau_c \ll 10^{-7}$ с); широкий сигнал – микрообъемам с большей концентрацией узлов, чем в дефектных микрообъемах, и, соответственно, с низкой молекулярной подвижностью ($\tau_c \geq 10^{-7}$ с). Состояние, отвечающее широкому сигналу, трактуется как стеклообразное, узкому – как высокоэластическое, а $\Delta T_{1,2}$ – как область α -перехода. В рамках такой интерпретации соотношение интенсивностей узкого (I_1) и широкого (I_2) сигналов в области их суперпозиции ($\Delta T_{1,2}$) характеризует отношение суммарных микрообъемов, находящихся в высокоэластическом и стеклообразном состояниях:

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{\sum_m^m \Delta V_i}{\sum_n^n \Delta V_i} \quad (1.9)$$

где ΔV_i – объем i -й микрообласти; m , $(n - m)$ и n – число высокоэластических и стеклообразных микрообластей и их сумма соответственно;

$\sum_1^n \Delta V_i$ – полный объем системы.

Очевидно, что плавное изменение I_1/I_2 в очень широком интервале $\Delta T_{1,2}$ (несколько десятков градусов) возможно только в случае, если микрогетерогенная система состоит из большого набора подсистем (микрообъемов ΔV_i), включающего n различных типов ΔV_i , каждый из которых имеет собственную (локальную) температуру стеклования T_{gi} , последовательно изменяющуюся в ряду $\Delta V_1, \Delta V_2, \dots, \Delta V_n$, например $T_{g1} > T_{g2} > \dots > T_{gn}$. Если n достаточно большое число, то изменение I_1/I_2 будет плавным (без скачков). Очевидно, что величина $\Delta T_{1,2}$ соответствует разности $T_{g1} - T_{gn}$ и, следовательно, характеризует степень микронеоднородности сетчатых полимеров (n – число типов подсистем ΔV_i , различающихся значениями T_{gi} : ΔV_i с большей степенью сшивки имеют более высокие локальные температуры T_{gi}).

Свойства материала прослоек на различных глубинах превращения можно охарактеризовать шириной переходной области $\Delta T_{1,2}$, которая служит количественной мерой степени неоднородности, и значением средней температуры перехода (температурой стеклования $T_g = T_2 + 0,5T_{1,2}$). Значения T_g , так же как $T_{1,2}$, возрастают с увеличением конверсии (рис. 1.19):

$C, \%$	0	25,8	51,1	58,3	72,9
$T_g, ^\circ\text{C}$	-55,0	-42,0	-20,0	-8,0	-4,0

Материал прослоек, очевидно, не может быть однородным по толщине слоя между зернами, так как наружный периферический слой самих зерен является растущим, незавершенным по глубине полимеризации со степенью завершенности, убывающей в радиальном направлении (разд. 1.2.2). С ростом конверсии происходит наращивание толщины зерен за счет расходования олигомера прослоек. Прослойки становятся тоньше и соответственно увеличивается вклад самых редкосетчатых частей периферических слоев зерен, доступных для зондирования, в свойства материала прослоек. В результате с ростом конверсии увеличивается степень неоднородности материала прослоек (ширина переходной зоны $\Delta T_{1,2}$) и наблюдается закономерный сдвиг усредненной температуры стеклования T_g материала прослоек в высокотемпературную область.

1.4.2. ПОЛИМЕРНЫЕ ЗЕРНА

Согласно представленным ранее кинетическим данным (разд. 1.2.2) полимерные зерна хорошо аппроксимируются сферическими монодисперсными частицами, состоящими из густосетча-

тых ядер с предельной при данной температуре конверсией $C_{\text{пр}}$ и растущих периферических слоев с незавершенной сетчатой структурой и конверсией $C < C_{\text{пр}}$. В свою очередь степень завершенности и конверсия в периферических слоях убывают в радиальном направлении от слоев, прилегающих к поверхности ядер, с $C \approx C_{\text{пр}}$ к слоям, прилегающим к межзерновым прослойкам, с $C \approx 0$ (см. рис. 1.8).

Методом дифференциальной сканирующей колориметрии в образцах полимеров ТГМ-3 идентифицированы локальные застеклованные микрообъемы (разд. 1.3.3), температуры стеклования T_g которых лежат в высокотемпературной области (рис. 1.15):

$C, \%$	10,0	27,0	35,0
$T_g, ^\circ\text{C}$	160	170	190

В рамках изложенных выше представлений о строении полимерных зерен эти способные к расстекловыванию микрообъемы полимера были отождествлены со слоями, прилегающими к поверхности ядер, для которых с увеличением конверсии T_g растут, а величина скачка теплоемкости (объем расстекловывающегося полимера) падает (рис. 1.15). Такая закономерность может быть обусловлена увеличением густоты сетки этих слоев с ростом конверсии с одновременным уменьшением их толщины (объема). Как установлено, в пределе по завершению полимеризации в периферических слоях полимерных зерен конверсия достигает $C_{\text{пр}}$ как и в ядрах полимерных зерен; тем самым эти слои прекращают свое существование как слои с незавершенной сетчатой структурой (разд. 1.2.2).

С учетом неоднородности структуры полимерных зерен их физические (релаксационные) состояния можно представить следующим образом.

Густосетчатые ядра полимерных зерен с $C = C_{\text{пр}}$ и завершенной сетчатой структурой находятся в стеклообразном состоянии, причем это состояние необратимо. Даже вблизи температуры термической деструкции, равной примерно 200°C , полимеры ТГМ-3 не переходят в высокоэластическое состояние [38]. Неспособность к α -переходу означает для сетчатого полимера соизмеримость величины межузловых цепей с величиной сегмента и необратимое замораживание сегментальной подвижности.

Прилегающие к ядрам периферические слои полимерных зерен с еще незавершенной сетчатой структурой также находятся в стеклообразном состоянии, однако в отличие от материала ядер сетчатые полимеры этих слоев способны к α -переходу, хотя и в высокотемпературной области $160 \leq T_g \leq 190^\circ\text{C}$, близкой к температуре термической деструкции полимеров ТГМ-3. Полимеры та-

ких слоев в отличие от густосетчатых полимеров ядер можно отнести к умеренно-сетчатым, поскольку длины межузловых цепей таких полимеров должны быть больше длины сегмента.

Редкосетчатые периферические слои полимерных зерен с $C \approx 0$, прилегающие к межзерновым прослойкам, должны находиться в высокоэластическом состоянии и величины их температур стеклования, вероятно, лежат в низкотемпературной области, не сильно отличаясь от T_g межзерновых прослоек. Действительно, для материала межзерновых прослоек полимеров ТГМ-3 температуры стеклования, повышаясь с конверсией C в диапазоне $0 < C \leq 72,9\%$, составили $-55 \leq T_g \leq -4^\circ\text{C}$ (разд. 1.4.1).

Таким образом, структура сетчатых полимеров – продуктов ТРП, осложнена многоуровнево: она микрогетерогенна для самих полимеров, будучи представлена густосетчатыми стеклообразными полимерными зернами и редкосетчатыми межзерновыми прослойками, в свою очередь зерна и прослойки также неоднородны по густоте полимерной сетки.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Howink R.* In *Physikalische Eigenschaft und Feinbau von Natur und Kunstharzen* Bd. 119. Leipzig Academische Verlagsgesellschaft: Leipzig, 1934. S. 133.
2. *Козлов П. М.* // Пром-сть орг. химии. 1936. Т. 2, № 3. С. 586.
3. *Козлов П. М.* // Пром-сть орг. химии. 1937. Т. 4, № 1. С. 98.
4. *Galacher L., Bertelheim F. A.* // *J. Polym. Sci.* 1962. V. 58, № 16. P. 697.
5. *Королев Г. В., Берлин А. А.* // *Высокомолек. соед.* 1962. Т. 4, № 11. С. 1654.
6. *Notley N. T.* // *J. Phys. Chem.* 1962. V. 66. P. 1577.
7. *Bobalek E. G., Moore E. R., Levy C. C.* // *App. Polym. Sci.* 1964. V. 8, № 4. P. 625.
8. *Dušek K.* *Polymer Networks: Structure and Mechanical Properties* (Ed. A. I. Chomppff, S. Newman). Plenum Press: N. Y.-London, 1971. P. 625.
9. *Королев Г. В., Смирнов Б. Р., Творогов Н. Н.* В кн. Доклады Юбилейной сессии по высокомолекулярным соединениям. М.: Наука, 1970. С. 333.
10. *Королев Г. В.* В кн. Доклады I Всесоюзной конференции по химии и физикохимии полимеризационноспособных олигомеров. Т. 1. ОИХФ АН СССР, Черноголовка. 1977. С. 144.
11. *Эскин В. Е.* *Рассеяние света растворами полимеров.* М.: Наука, 1973.
12. *Волкова М. В., Бельговский И. М., Могилевич М. М. и др.* // *Высокомолек. соед. А.* 1987. Т. 29, № 3. С. 435.
13. *Бельговский И. М., Ениколопан Н. С.* // *Высокомолек. соед.* 1965. Т. 7, № 12. С. 2033.

14. Голиков И. В., Семянников В. А., Могилевич М. М. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27, № 4. С. 304.
15. Семянников В. А., Бельговский И. М., Могилевич М. М. и др. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31, № 8. С. 1602.
16. Васильев Д. К., Бельговский И. М., Могилевич М. М. и др. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31, № 6. С. 1233.
17. Рошупкин В. П., Озерковский Б. В., Калмыков Ю. Б., Королев Г. В. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19, № 4. С. 699.
18. Рошупкин В. П., Озерковский Б. В., Королев Г. В. и др. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19, № 10. С. 2239.
19. Березин М. П., Лагунов В. М., Королев Г. В. и др. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23, № 2. С. 422.
20. Васильев Д. К., Краснобаева В. С., Могилевич М. М. и др. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31, № 6. С. 430.
21. Васильев Д. К., Голиков И. В., Могилевич М. М. и др. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29, № 8. С. 563.
22. Васильев Д. К., Могилевич М. М., Королев Г. В. и др. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28, № 12. С. 2570.
23. Березин М. П., Королев Г. В. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22, № 8. С. 1872.
24. Берлин А. А., Королев Г. В., Кефели Т. Я., Сивергин Ю. М. Акриловые олигомеры и материалы на их основе. М.: Химия, 1983.
25. Лагунов В. М., Голиков И. В., Королев Г. В. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24, № 1. С. 131.
26. Голиков И. В., Березин М. П., Могилевич М. М., Королев Г. В. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21, № 8. С. 1824.
27. Королев Г. В., Могилевич М. М., Голиков И. В. Сетчатые полиакрилаты: микрогетерогенные структуры, физические сетки, деформационно-прочностные свойства. М.: Химия, 1995.
28. Flory P., Renner J. // J. Chem. Phys. 1943. V. 1. P. 521.
29. Dušek K. // Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr. 1970. V. 11, № 1–2. P. 536.
30. Sedlacek B., Dušek K. // Prepr. Int. Symp. Macromol. Helsinki. 1972. V. 4. Sek. 3. P. 323.
31. Васильев Д. К., Бельговский И. М., Могилевич М. М. и др. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32, № 9. С. 678.
32. Семянников В. А., Бельговский И. М., Могилевич М. М. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29, № 4. С. 315.
33. Лагунов В. М., Березин М. П., Королев Г. В. и др. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27, № 10. С. 2056.
34. Берлин А. А., Кефели Т. Я., Королев Г. В. Полиэфиракрилаты. М.: Наука, 1967.
35. Королев Г. В., Смирнов Б. Р., Болховитинов А. Б. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 4, № 11. С. 1660.
36. Ильин А. А., Голиков И. В., Могилевич М. М. и др. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32, № 4. С. 243.
37. Тагер А. А. Физикохимия полимеров. М.: Химия, 1978.
38. Волкова Н. Н., Березин М. П., Королев Г. В. и др. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25, № 4. С. 871.

39. Лагунов В. М., Березин М. П., Королев Г. В. и др. // Высокомолек. соед. 1981. Т. 23, № 12. С. 2747.
40. Ковтун Г. А., Александров А. Л., Голубев В. А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1974, № 10. С. 2197.
41. Лагунов В. М., Смирнов Б. Р., Королев Г. В. и др. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29, № 7. С. 1442.
42. Бучаченко А. Л., Вассерман А. М. Стабильные радикалы. М.: Химия, 1973.
43. Вассерман А. М., Коварский А. Л. Спиновые метки и зонды в физико-химии полимеров. М.: Наука. 1986.
44. Kumler P. L., Boyer S. F. // Macromolecules. 1976. V. 9, № 6. P. 903.
45. Kumler P. L., Keinath S. R., Boyer R. F. // Polymer Eng. Sci. 1977. V. 17, № 8. P. 613.

КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ТРЕХМЕРНОЙ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Основные кинетические особенности ТРП были установлены в серии систематических исследований, проводимых авторами с применением ОЭА, начиная с 1960 г. [1–5]. Последние оказались очень удобными соединениями для таких исследований, так как метод их синтеза позволяет целенаправленно варьировать в широких пределах химический состав и размер олигомерного блока при неизменных концевых метакрилатных или акрилатных группах, способных к полимеризации [1, 3].

Процессы ТРП полинепредельных олигомеров (мономеров) самого различного строения развиваются однотипно. На начальной стадии (в неструктурированной реакционной среде) скорость полимеризации W_0 остается постоянной в довольно узком диапазоне конверсий $0 < C < 3\text{--}4\%$, затем – в период автоускорения полимеризации, она увеличивается с ростом C и при соответствующей конверсии C_{\max} становится максимальной W_{\max} , после чего наступает автоторможение полимеризации с полной остановкой процесса ТРП при предельной конверсии $C_{\text{пр}} < 100\%$. Полимеризация в периоды автоускорения и автоторможения протекает в структурированной реакционной среде. Рассмотрение основных кинетических особенностей ТРП требует выявления факторов, определяющих эффективную реакционную способность олигомеров (мономеров) на каждой из последовательных стадий процесса, а также в различных условиях проведения ТРП (в присутствии ингибиторов, в растворах, в пленках).

2.1. КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ОТДЕЛЬНЫХ СТАДИЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

2.1.1. НАЧАЛЬНАЯ СТАДИЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Исследование начальной стадии полимеризации (до геле-точки, в неструктурированной реакционной среде) позволяет выявить те кинетические параметры, свойственные олигомерам, которые на последующих стадиях оказываются затупеванными образованием сетчатого полимера.

Влияние вязкости олигомеров на начальную скорость полимеризации

В табл. 2.1 приведены данные, иллюстрирующие корреляцию начальной скорости полимеризации W_0 , характеризующую реакционную способность олигомеров, и их макроскопическую вязкость η [6, 7].

Наблюдается возрастание W_0 при конверсиях $C \rightarrow 0$ с увеличением вязкости. В свою очередь вязкость реакционной среды при малых конверсиях контролируется интенсивностью межмолекулярных взаимодействий (ММВ) молекул исходных олигомеров. В молекулах имеются центры сильных ММВ, способные образовывать диполь-дипольные и другие лабильные межмолекулярные связи. В молекулах олигомеров (табл. 2.1) систематически варьирует набор центров сильных ММВ от двух сложноэфирных групп с энергией межмолекулярного взаимодействия $E_{\text{ММВ}} = 18,4$ кДж/моль в ТГМ-3 до шести сложноэфирных и двух фенильных групп с $E_{\text{ММВ}} = 31,8$ кДж/моль в МДФ-2 [8]. Сильными центрами ММВ могут служить и кооперированные метиленовые группы $(-\text{CH}_2-)_n$, для каждой из которых характерны лишь очень слабые дисперсионные взаимодействия (при $n \geq 4$ эти группы вступают в ММВ с $E_{\text{ММВ}} > 17$ кДж/моль, соизмеримой с энергией водородных связей) [8]. Вязкость олигомеров возрастает симбатно увеличению числа центров и энергии ММВ.

Таблица 2.1

**Начальные скорости полимеризации
олигоэфиракрилатов W_0 в блоке и растворе при 50 °С**

Олигомер	Состав олигомера	Вязкость при 20 °С, мм ² /с	$W_0 \cdot 10^2$, мин ⁻¹		
			в блоке	в растворе, % ИДФ-2	
				50	75
ТГМ-3	МТМ	10	3,0	5,0	8,0
МДА-1	МДАДМ	55	3,0	—	7,5
МДФ-1	МДФДМ	60	4,0	4,3	8,0
МБФ-1	МБФБМ	115	5,0	6,0	8,0
МДФ-2	М[ДФ] ₂ ДМ	1000	17,5	14,0	—

Примечания. 1. Условные обозначения: М, А, И, Ф – остатки соответственно метакриловой, адипиновой, изомасляной и орто-фталевой кислот; Д, Т и Б – диэтиленгликоля, триэтиленгликоля и тетраметиленгликоля. 2. ИДФ-2 – И[ДФ]₂ДИ с $\eta = 900$ мм²/с при 20 °С. 3. Инициатор дициклогексиперкарбонат 0,5 % (мас.), конверсия $C \rightarrow 0$.

Зависимость $W_0 = f(\eta)$ является достаточно универсальной для полимеризации ОЭА и тривиальной по физическому смыслу. Действительно, W_0 – функция следующих кинетических параметров:

$$W_0 = \frac{k_p}{k_o^{1/2}} \cdot [M] W_n^{1/2} \quad (2.1)$$

где W_n – скорость инициирования; k_p и k_o – константы скорости роста и обрыва цепи; $[M]$ – концентрация ОЭА.

Исследования проводились в условиях, идентичных по W_n и $[M]$: сравнивались приведенные скорости полимеризации $W_0/[M]$ различных олигомеров при равных концентрациях одного и того же инициатора и одинаковой температуре с конверсией $C \rightarrow 0$. Параметром, наиболее чувствительным к изменению вязкости реакционной среды, должна быть константа скорости обрыва цепи k_o [9, 10]. Установлено сильное уменьшение k_o с ростом вязкости в условиях диффузионного контроля реакции квадратичного обрыва цепи. Обрыв в случае ТРП даже при $C \rightarrow 0$ лимитируется диффузией, а последняя – вязкостью. Чем выше вязкость, тем меньше значение эффективной константы k_o и, следовательно, тем больше W_0 .

Влияние регулярных ассоциатов олигомеров (мономеров) на начальную скорость полимеризации

Кинетические аномалии полимеризации олигоэфиракрилатов. Роль регулярных ассоциатов (гипотеза)

Зависимость начальной скорости полимеризации W_0 от природы ОЭА не исчерпывается влиянием вязкости. В ряде случаев на начальной стадии ТРП наблюдалась аномальная реакционная способность олигомеров, которая была интерпретирована в предположении о существовании в жидких ОЭА регулярных кинетически активных ассоциатов.

Так, при измерении величин констант скоростей роста k_p и обрыва цепи k_o в полимеризации диметакрилатов алкиленгликолей с различной величиной углеводородной цепочки $(-CH_2-)_n$ с конверсией $C \rightarrow 0$ было установлено аномально высокое значение k_p , возрастающее с увеличением n от 4 до 10 в три раза (табл. 2.2) [11]. Причем величина k_p уменьшается до нормы ($k_p \approx \approx 300$ л/(моль · с) при 25 °С для метакрилатов [9, 12, 13] с увеличением конверсии. Величина углеводородного фрагмента молекул диметакрилатов алкиленгликолей не влияет на распределение электронной плотности двойных связей и не может изменить их реакционную способность; соответственно величины k_p алкилметакрилатов, различающиеся размером алкильного фрагмента, весьма близки [9, 12, 13].

В другом случае, в полимеризации гексаметакрилат(бис-пентаэритрит)адипината (МПА) [14], установлено аномальное влияние вязкости на начальную скорость полимеризации W_0 : с уменьшением вязкости при разбавлении инертными растворителями величина W_0 не только не уменьшается, а напротив, возрастает (рис. 2.1).

Эти аномалии дали возможность предположить существование еще одной специфической особенности ТРП при малых конверсиях: влияние на кинетику полимеризации достаточно стабильных при температуре полимеризации регулярных ассоциатов, образующихся в исходных ОЭА [15, 16].

Действительно, гомополимеризация ОЭА в тонких пленках на воздухе [17] указывает на способность ОЭА образовывать структурно-упорядоченные области (ассоциаты) с большим временем структурной релаксации даже при 65–80 °С. При малых конверсиях в условиях, когда скорость диффузии O_2 в пленку из воздуха намного больше скорости его потребления в реакции сополимеризации олигомера с кислородом $\sim M^\bullet + O_2 \rightarrow \sim MO_2^\bullet$ (1) и $\sim MO_2^\bullet + M \rightarrow \sim MOOM^\bullet$ (2), развивается гомополимеризация $\sim M^\bullet + M \rightarrow \sim MM^\bullet$ (3), так что $W_3/W_2 = 5 \div 10$. В таких условиях в норме должна преобладать реакция (1) над конкурирующей с ней реакцией (3), ибо $k_1[O_2] > k_3[M]$. Возможно, структура жидких олигомеров характеризуется столь совершенной упаковкой молекул

Таблица 2.2

Значения констант скоростей роста (k_p) и обрыва (k_o) цепи (25 °С) в полимеризации диметакрилатов алкиленгликолей при различных конверсиях

Конверсия, %	МБ		МГ		МД	
	k_p , л/(моль · с)	k_o , л/(моль · с)	k_p , л/(моль · с)	k_o , л/(моль · с)	k_p , л/(моль · с)	k_o , л/(моль · с)
≈0	≈600	≈8 · 10 ⁵	≈1200	≈6,2 · 10 ⁵	≈1880	≈4,2 · 10 ⁵
2,5	173	7,8 · 10 ⁴	690	2,1 · 10 ⁵	1660	1,9 · 10 ⁵
5	112	2,3 · 10 ⁴	245	3,6 · 10 ⁴	1400	1,54 · 10 ⁵
10	63	5,7 · 10 ³	102	8,6 · 10 ³	1900	9,6 · 10 ⁴
15	41,5	2,5 · 10 ³	89	5,8 · 10 ³	1880	6,7 · 10 ⁴
20	33	1,8 · 10 ³	59	3,1 · 10 ³	1700	5,4 · 10 ⁴
30	17	8,3 · 10 ²	26	1,3 · 10 ³	840	2,5 · 10 ⁴
40	3,4	1,5 · 10 ²	9,5	4,3 · 10 ²	196	5,9 · 10 ³
50					24	6,5 · 10 ²

Примечания. 1. МБ – диметакрилат-1,4-бутандиола, МГ – диметакрилат-1,6-гександиола, МД – диметакрилат-1,10-декандиола. 2. Фотоинициатор бензофенон, $W_{\text{и}} = 7 \cdot 10^{-9}$ моль/(л · с).

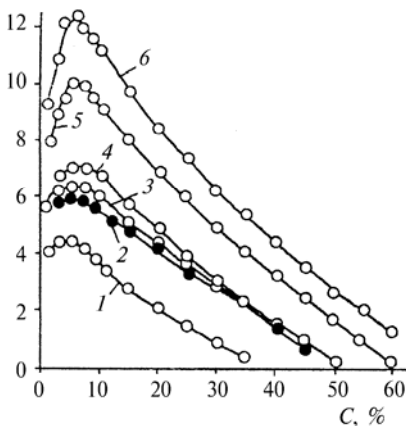
Рис. 2.1. Влияние растворителей на скорость полимеризации МПА при 65 °С:

1, 4 – толуол; 2 – бутилацетат; 3 – хлорбензол; 5 – диметилформамид; 6 – формамид. Концентрация растворителей, % (мас.):

1 – 6; 2–6 – 24

Концентрация пероксида бензоила
1,5 % (мас.)

$\frac{W}{[M]} \cdot 10^2, \text{ мин}^{-1}$



в ассоциатах, что либо коэффициент диффузии, либо растворимость кислорода, либо то и другое вместе резко падают по сравнению с обычными слабо ассоциированными жидкостями. Последующее накопление полимера с ростом конверсии приводит к структурной перестройке и нормальной окислительной полимеризации с образованием сополимера олигомера с кислородом $(-M-O-O-)_n$ состава 1 : 1.

Для полифункциональных молекул олигомеров с центрами сильных ММВ характерна способность к образованию ассоциатов, время жизни τ_{ϕ} которых способно достигать величин, соизмеримых с характерным временем химического акта роста полимерной цепи τ_x . Очевидно, если $\tau_{\phi} > \tau_x$ и степень ассоциации исходных олигомерных молекул достаточно высокая, то рост полимерных цепей происходит в ассоциированной реакционной среде. В этом случае взаимная ориентация молекул в ассоциате, если она регулярная и характеризуется временем корреляции $\tau_c > \tau_x$, может быть либо благоприятной, либо неблагоприятной для реакции роста полимерной цепи.

Аномально высокое значение k_p может быть связано с наличием регулярных ассоциатов с благоприятной для протекания полимеризации взаимной ориентацией молекул в ассоциате (ассоциат-заготовка). Увеличение W_0 с разбавлением предполагает неблагоприятную для протекания полимеризации взаимную ориентацию молекул в ассоциате (ассоциат-антизаготовка); разрушение таких ассоциатов с разбавлением обеспечивает рост начальных скоростей полимеризации W_0 .

Гипотеза о существовании в жидких ОЭА регулярных кинетически активных ассоциатов [14, 15] базируется на основополагающих представлениях академика Н. Н. Семенова о структурах с взаимной ориентацией молекул, благоприятной для протекания полимеризации. Эти структуры ответственны за аномальное ускорение полимеризации некоторых виниловых мономеров при температуре фазового перехода кристалл \rightarrow жидкость [18].

Итак, на начальную скорость полимеризации W_0 в неструктурированной реакционной среде (при $C \rightarrow 0$) природа исходного ОЭА существенно влияет, по крайней мере, по двум причинам. Во-первых, вследствие существования фундаментальной обратной вязкостной зависимости константы скорости обрыва цепи $k_0 = f(1/\eta)$, приводящей к прямой зависимости $W_0 = f(\eta)$. Во-вторых, предположительно вследствие существования в жидких ОЭА достаточно стабильных регулярных ассоциатов с благоприятным или, наоборот, с неблагоприятным по отношению к последующему росту полимерной цепи расположением молекул олигомера в ассоциатах.

***Кинетические аномалии полимеризации высших
алкил(мет)акрилатов.***

Модель регулярных кинетически активных ассоциатов

Кинетические аномалии полимеризации ОЭА, предположительно связанные с образованием регулярных ассоциатов, особенно ярко проявляются в полимеризации высших алкил(мет)акрилатов, которые можно рассматривать как модели ОЭА, содержащие в молекулах центры сильных ММВ. Дифильные молекулы мономеров такого строения легко образуют регулярные ассоциаты мицеллярного типа, в которых гидрофильные и гидрофобные фрагменты молекул сегрегированы и взаимно позиционны и ориентационно упорядочены [26]. На примере полимеризации алкил(мет)акрилатов было не только доказано существование ассоциатов-заготовок и антизаготовок и их влияние на кинетику полимеризационных процессов, но и предложена количественная модель роста полимерных цепей в регулярных ассоциатах (*модель регулярных кинетически активных ассоциатов*) [19, 20].

Ключевую роль сыграло изучение влияния на скорость полимеризации малых добавок сомономеров (1–5 % мол.) с такой же двойной связью, но с иным, чем у основного мономера, размером алкильного заместителя [19, 20]. Очень сильное отрицательное влияние таких добавок в случае полимеризации алкилакрилатов интерпретировано в предположении, что молекулы сомономеров-добавок легко встраиваются в ассоциаты-заготовки, но из-за разницы размеров алкильных фрагментов нарушают позиционную и(или) ориентационную упорядоченность молекул в ассоциатах. Молекулы добавок вследствие неблагоприятной ориентации двойных связей прерывают рост полимерной цепи, развивающейся в пределах ассоциата-заготовки, поскольку все реакции присоединения свободных радикалов стерически строго регламентированы, о чем свидетельствуют очень низкие значения сте-

рического фактора: 10^{-5} – 10^{-3} [25, 32, 33]. На основе этих представлений разработан расчетный аппарат [19, 20], позволяющий оценить среднее число молекул в ассоциате-заготовке высших алкилакрилатов и отношение констант скорости роста цепи в ассоциате и вне его. Установлено, что это отношение возрастает от 50 до 200 с увеличением n в алкильном фрагменте $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n$ – от 4 до 12 и, соответственно, с повышением стабильности ассоциатов-заготовок.

Наблюдаемое в случае полимеризации высших алкилметакрилатов положительное влияние малых добавок родственных сомономеров интерпретировано как эффект разрушения (или снижения стабильности) ассоциатов-антизаготовок встраивающимися молекулами с иной позиционной или ориентационной упорядоченностью [19–21].

Модель регулярных кинетически активных ассоциатов, обоснованная кинетически [19–21; 24; 27, с. 48], нуждалась в прямом экспериментальном подтверждении. Однако, как известно, не существует прямых экспериментальных методов исследования строения и свойств ассоциативных структур жидкостей [28, 29, 34]. В то же время результаты компьютерного моделирования таких структур методами молекулярной механики и молекулярной динамики [30, 31] по достоверности не уступают результатам прямых экспериментов.

Было проведено компьютерное моделирование строения ассоциатов от метиловых до цетиловых эфиров в гомологических рядах n -алкилакрилатов и n -алкилметакрилатов [22] путем расчета пространственного расположения молекул, составляющих ассоциат, в минимуме потенциальной энергии. Вычисление равновесных конформаций ассоциатов n -алкил(мет)акрилатов проводилось методом молекулярной механики в параметризации MM2 [30]. Показано, что высшие n -алкилакрилаты и n -алкилметакрилаты, начиная с бутиловых эфиров, способны образовывать регулярные ассоциаты, в которых молекулы эфиров (их углеводородные фрагменты, сложноэфирные группы и двойные связи) взаимно позиционно и ориентационно упорядочены (рис. 2.2). Эти регулярные ассоциаты можно отождествить с кинетически активными ассоциатами, которые ранее постулировались для интерпретации кинетических аномалий радикальной полимеризации высших алкил(мет)акрилатов.

Двойные связи молекул высших n -алкилакрилатов и n -алкилметакрилатов упорядочены как внутри ассоциатов, так и относительно двойных связей соседних ассоциатов [23]. По внутриассоциативной упорядоченности двойных связей ассоциаты нонилакрилата (НА), нонилметакрилата (НМА) и других n -алкилакрилатов

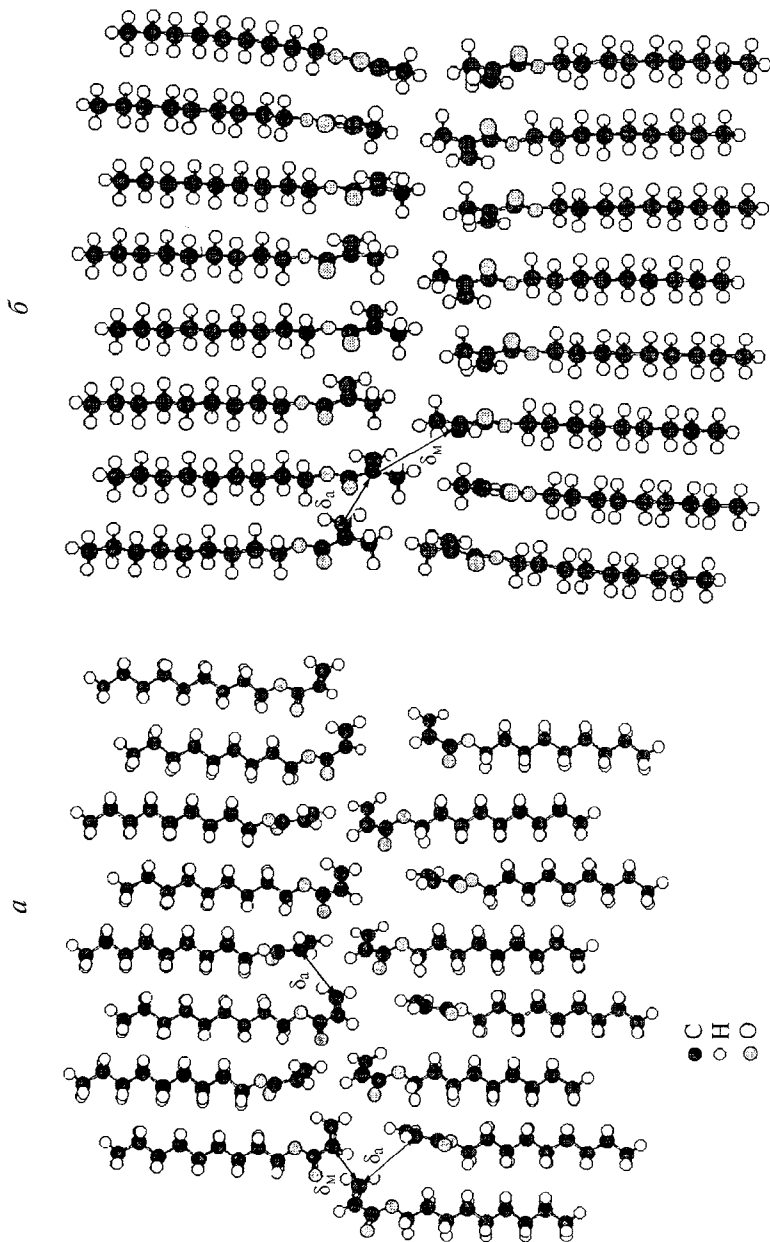


Рис. 2.2. Мономолекулярный срез среднего слоя регулярного ассоциата НА (а) и НМА (б)

и *n*-алкилметакрилатов фактически идентичны; напротив, межассоциативная упорядоченность двойных связей молекул *n*-алкилакрилатов и *n*-алкилметакрилатов, в том числе НА и НМА, существенно различна (рис. 2.2, табл. 2.3).

Можно полагать, что именно эти особенности межассоциативной упорядоченности двойных связей ассоциированных молекул являются благоприятным фактором в случае полимеризации высших *n*-алкилакрилатов и, наоборот, неблагоприятным фактором в случае полимеризации высших *n*-алкилметакрилатов. Видимо, эти факторы контролируют присоединение полимерных радикалов к двойным связям молекул мономеров.

Установлено, что включение молекул добавки в ассоциаты не только изменяет позиционную упорядоченность двойных связей в местах локализации молекул добавки, увеличивая расстояние между атомами углерода соседних двойных связей до 5–9 Å, но также изменяет молекулярную динамику всех других молекул ассоциата [23]. Моделирование теплового движения молекул в регулярных ассоциатах, проведенное методом молекулярной динамики [31], показало, что включение в регулярный ассоциат НА (НМА) молекул БА (БМА) приводит к дестабилизации ассоциатов (рис. 2.3), смещая равновесие ассоциат \rightleftharpoons диссоциат

Таблица 2.3

Средние расстояния между атомами углерода при двойных связях (δ) и угол взаимной ориентации двойных связей (θ) соседних молекул в ассоциатах (δ_a , θ_a) алкил(мет)акрилатов и между ассоциатами (δ_m , θ_m)

Ассоциаты	δ_a , Å	θ_a , град	δ_m , Å	θ_m , град
<i>n</i> -Алкилакрилаты				
БА	3,52	3	3,92	81
НА	3,43	1	3,65	88
ДА	3,40	1	3,58	89
ЦА	4,03	0	3,79	92
<i>n</i> -Алкилметакрилаты				
БМА	3,48	3	6,75	177
НМА	3,78	1	6,84	183
ДМА	3,58	1	6,24	182
ЦМА	3,92	1	6,48	182

Примечания. 1. Точность определения в моделях величин δ составляет $\pm 0,01$ Å, величин θ – $\pm 2^\circ$. 2. БА – бутилакрилат, НА – нонилакрилат, ДА – додецилакрилат, ЦА – цетилакрилат, БМА – бутилметакрилат, НМА – нонилметакрилат, ДМА – додецилметакрилат, ЦМА – цетилметакрилат.

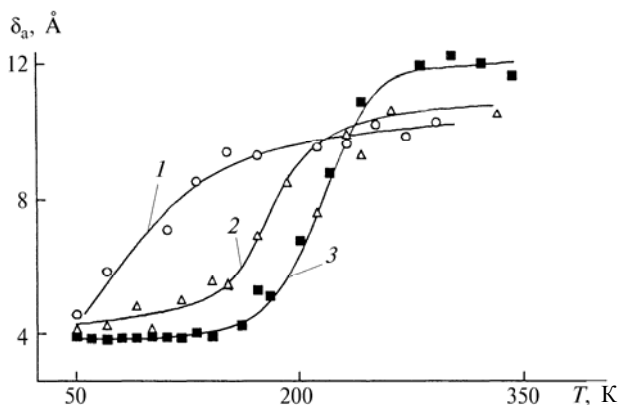


Рис. 2.3. Температурные зависимости среднего расстояния между двойными связями δ_a в различных ассоциатах:

1 - БА; 2 - (НА + БА); 3 - НА

в сторону неассоциированных молекул мономеров. Для *n*-алкил-акрилатов это должно приводить к уменьшению концентрации ассоциатов-заготовок и соответствующему уменьшению скорости полимеризации, а для *n*-алкилметакрилатов – к уменьшению концентрации ассоциатов-антизаготовок и росту скорости полимеризации.

Результаты компьютерного моделирования ассоциативных структур высших алкил(мет)акрилатов позволяют однозначно интерпретировать кинетические аномалии радикальной полимеризации этих мономеров при малых конверсиях $C \rightarrow 0$ как кинетическое проявление их регулярных ассоциативных структур, имеющих благоприятное (в случае алкилакрилатов) или неблагоприятное (в случае алкилметакрилатов) для протекания реакции роста полимерной цепи взаимное положение двойных связей в регулярных ассоциативных структурах.

Итак, гипотеза о существовании регулярных кинетически активных ассоциатов [18], предложенная для объяснения кинетических аномалий полимеризации кристаллизующихся мономеров в области их фазового перехода [35–37], была затем распространена на высокотемпературную область вдали от температур фазового перехода в связи с обнаружением кинетических аномалий полимеризации ОЭА [11, 14–17]. Модель регулярных кинетически активных ассоциатов [19, 20], исходящая из указанной гипотезы, обоснованная результатами изучения кинетических аномалий полимеризации высших алкилакрилатов и алкилметакрилатов [19–21] и с помощью компьютерного моделирования строения и темпера-

турной стабильности ассоциатов этих мономеров [22, 23], может считаться достаточно достоверной применительно к ТРП полине-предельных олигомеров.

2.1.2. СТАДИИ АВОУСКОРЕНИЯ И АВТОТОРМОЖЕНИЯ

Автоускорение и автоторможение ТРП следует трактовать в рамках диффузионной кинетики: по мере замораживания диффузионной подвижности реагентов в образующейся сетчатой структуре реакционной среды сначала более быстрые элементарные акты (обрыв цепи, k_o), а затем и более медленные (рост цепи, k_p) становятся диффузионно контролируруемыми. Поэтому вследствие падения эффективной величины k_o сначала развивается автоускорение, а затем из-за уменьшения эффективной величины k_p начинается автоторможение.

Можно провести аналогию с широко известным явлением гель-эффекта, возникающим при обычной линейной полимеризации ряда мономеров (например, метилметакрилата (ММА)) в масле и также приводящим к последовательности автоускорение – автоторможение. Физические причины здесь одни и те же: замораживание диффузионной подвижности реагентов до уровня, когда элементарные реакции становятся диффузионно-контролируемыми и эффективные значения их констант скоростей начинают уменьшаться с ростом диффузионных затруднений. Различен лишь механизм торможения диффузионной подвижности, что приводит к значительным количественным отличиям для ТРП при полной качественной аналогии.

При линейной полимеризации двойные связи до самого конца полимеризационного процесса остаются в составе мономера. Поэтому диффузионный контроль процессов с участием молекул мономера (рост цепи) наступает лишь на очень глубоких стадиях полимеризации, когда полимер-мономерная смесь начинает переходить в стеклообразное состояние. При ТРП исходные молекулы содержат две и более двойных связи. Присоединение одной из них к растущему сетчатому каркасу приводит к появлению "подвешенных" двойных связей с резко ограниченной подвижностью (рис. 2.4).

Подвижность двойных связей непрореагировавших молекул олигомера, по-видимому, также ограничена иммобилизацией фрагментами сетки с незавершенной структурой [38]. Поэтому не только обрыв, но и рост цепи при ТРП становится диффузионно-контролируемым уже при небольших конверсиях. Это приводит к замедлению автоускорения. Если сравнить темпы развития автоускорения для ММА и диметакрилатов (ДМА), то наблюдается следующая

картина: отношение W_{\max}/W_0 для ММА выше в 10–20 раз, чем для ДМА, а dW/dC на участке с максимально высоким темпом развития автоускорения превосходит аналогичную величину для ДМА в 100–200 раз, сама же величина dW/dC с ростом конверсии резко возрастает (для ДМА dW/dC практически постоянна во всем интервале автоускорения $0 < C < C_{\max}$).

Специфический механизм торможения диффузионной подвижности при ТРП проявляется в специфических кинетических закономерностях, касающихся корреляции эффективной реакционной способности исходных молекул с их физическими (конформационными) свойствами (длина молекулы, величина барьеров вращения составляющих атомных групп). Эти закономерности отслежены на большом числе ОЭА строения

$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOR}_2(\text{OOCR}_1\text{COOR}_2)_n\text{OOC}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$, где заместитель R_1 относится к дикарбоновым кислотам, R_2 – к двухатомным спиртам, $n = 1, 2$ [1, с. 165; 3, с. 126; 38]. Способ синтеза олигомеров позволил варьировать в очень широких пределах длину и химический состав олигомерного блока при неизменном типе концевых

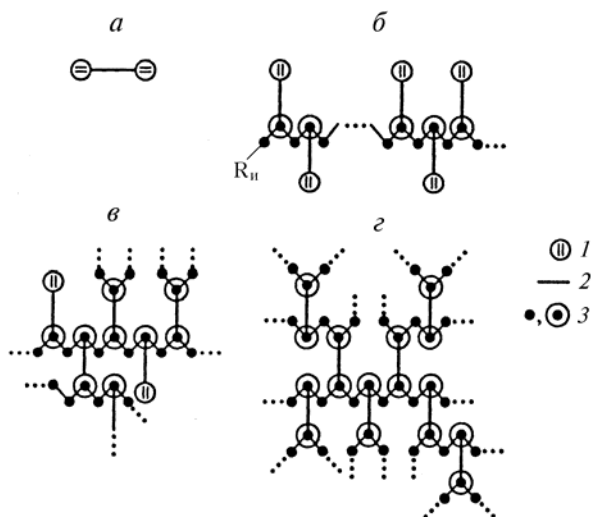


Рис. 2.4. Последовательные этапы ТРП олигомеров, содержащих в молекулах по две двойные связи:

a – исходное состояние; *б* – первичная (неразветвленная) полимерная цепь с подвешенными двойными связями; *в* – фрагмент сетки с незавершенной структурой (конверсия < 1); *г* – фрагмент конечной сетки (конверсия ≈ 1); 1 – винильные группы; 2 – олигомерные блоки; 3 – вторичные или третичные атомы углерода с заместителями Н или R; R_n – радикал инициатора

Таблица 2.4

Гомологические ряды ОЭА

Ряд ОЭА	Общая формула	Индивидуальные ОЭА						
		$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$	$n = 4$	$n = 5$	$n = 6$	$n = 10$
МД	$M(CH_2)_nM$	–	МЭ	МП	МБ	–	МГ	МД
МДФ	$M(ДФ)_nDM$	МДФ-1	МДФ-2	МДФ-3	МДФ-4	МДФ-5	–	–
МБФ	$M(БФ)_nBM$	МБФ-1	МБФ-2	МБФ-3	–	–	–	–

Увеличение W , W_{\max} , C_{\max} и $C_{\text{пр}}$ \rightarrow

Условные обозначения. Остатки кислот: М – метакриловой, Ф – орто-фталевой; остатки спиртов: Д – диэтиленгликоля, Б – тетраметиленгликоля; Э – этиленгликоля, П – пропиленгликоля, Г – гексаметиленгликоля.

групп. При этом можно отдельно варьировать какой-то один параметр, например длину, оставляя неизменными все другие параметры (природу групп, способных к полимеризации; природу групп, определяющих барьеры внутреннего вращения и в конечном счете гибкость). Либо же, наоборот, можно варьировать только величину барьеров внутреннего вращения при неизменности других параметров.

Результаты изучения полимеризации ОЭА различных рядов, в которых закономерно менялась длина или химический состав олигомерного блока, обобщены в табл. 2.4 и 2.5; типичные кинетические кривые полимеризации в координатах "приведенная скорость $W/[M]^*$ – конверсия C " представлены на рис. 2.5. Эффективная реакционная способность олигомеров при постоянной температуре характеризовалась параметрами W , W_{\max} , C_{\max} и $C_{\text{пр}}$, где W – текущая скорость полимеризации в интервале $W_0 < W < W_{\max}$, C_{\max} – конверсия, соответствующая максимальной скорости полимеризации W_{\max} , $C_{\text{пр}}$ – предельно достижимая конверсия. В каждом гомологическом ряду ОЭА с идентичным строением олигомерного блока варьировала его длина (табл. 2.4); в рядах I и II при почти неизменной длине олигомерного блока варьировала природа двухосновной кислоты (ряд I) или двухатомного спирта (ряд II) и, соответственно, гибкость олигомерного блока (табл. 2.5). Барьеры внутреннего вращения атомных групп олигомерного

* Это отношение удобно для установления основных кинетических закономерностей ТРП, поскольку $W/[M] = k_p \sqrt{W_i/k_o}$ есть эффективная константа скорости полимеризации при фиксированной температуре и скорости иницирования.

блока убывают в ряду I в следующем порядке: $-\text{OOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{COO}- > -\text{OOC}(\text{CH}_2)_4\text{COO}- > -\text{OOC}(\text{CH}_2)_8\text{COO}- > -\text{OOC}(\text{CH}_2)_4\text{S}(\text{CH}_2)_4\text{COO}-$; в ряду II: $-\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}- > -\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{O}- > -\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}- > -\text{O}(\text{CH}_2)_6\text{O}- > -\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}-$.

Установлено, что при идентичных реакционных центрах – концевых метакрильных группах, эффективная реакционная способность олигомеров возрастает с увеличением длины и гибкости олигомерных блоков. Причем зависимость эффективной реакционной способности от указанных физических (конформационных) свойств исходных молекул ОЭА резко увеличивается с ростом конверсии; наиболее чувствительными параметрами являются W_{max} , C_{max} и особенно $C_{\text{пр}}$. Так, кривые 1 и 2, 4 и 5 (рис. 2.5) относятся к однотипным (с одинаковым набором барьеров вращения) ДМА с последовательно увеличивающейся длиной олигомерного блока. Реакционная способность резко возрастает в той же последовательности, особенно на глубоких стадиях превращения, так что предельная конверсия для ДМА с самым коротким олигомерным блоком $C_{\text{пр}} \rightarrow 40\%$ (кривая 1), а при достаточном удлинении цепи (кривые 4 и 5) автоторможение на глубоких стадиях практически исчезает и $C_{\text{пр}} \rightarrow 100\%$. Кривые 3 и 4 (рис. 2.5) относятся к ДМА с близкими длинами олигомерных блоков, но различающихся набором барьеров внутреннего вращения. В диметакрилате декандиола (МД, кривая 2) относительно слабо заторможены лишь две сложноэфирные группы. В диметакрилате триэтиленгликоля (ТГМ-3, кривая 3) к ним прибавляются еще слабо заторможенные вращения простых эфирных связей, и в итоге происходит увеличение эффективной реакционной способности при переходе от МД к ТГМ-3.

Таблица 2.5

Ряды ОЭА с различными двухосновными кислотами и двухатомными спиртами

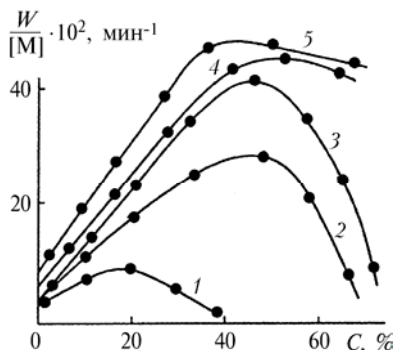
Обозначение ряда	Условное название и формула членов ряда				
I	МДФ-1	МДА-1	МДС-1	МДГТВ-1	–
	МДФДМ	МДАДМ	МДСДМ	МДСДМ	–
II	МЭФ-1	МБФ-1	ДБФ-1	МГФ-1	МГФ-9
	МЭФЭМ	МБФБМ	МДФДМ	МГФГМ	МТФТМ

Увеличение W , W_{max} , C_{max} и $C_{\text{пр}}$ →

Условные обозначения: Остатки кислот: М – метакриловой, Ф – орто-фталевой, А – адипиновой, С – себаценовой, S – 6-тиаундекандиовой; остатки спиртов: Б – тетраметиленгликоля, Г – гексаметиленгликоля, Д – диэтиленгликоля, Т – триэтиленгликоля, Э – этиленгликоля.

Рис. 2.5. Кинетика полимеризации од-
нотипных молекул, различающихся дли-
ной (1, 2, 4, 5) и величиной внутренних
барьеров вращения молекул при соиз-
меримых длинах (2, 3)

Объекты ТРП: $M-(CH_2)_n-M$, $n = 4$ (МБ; кривая 1), $n = 10$ (МД; кривая 2); $M(CH_2)_2O(CH_2)_2O(CH_2)_2M$ (ТГМ-3; кривая 3); $M[(CH_2)_2O(CH_2)_2O(O)C-Z-(O)O]_n(CH_2)_2O(CH_2)_2M$, $n = 1$ (МДФ-1; кривая 4), $n = 2$ (МДФ-2; кривая 5). Здесь M – атомная группа $CH_2=C(CH_3)C(O)O$; Z – фрагмент *орто*-фталата. $T = 70^\circ C$, инициатор – пероксид бензоила (1 % мас.)



Параметры, связанные с природой самих олигомеров, – длина цепочки, соединяющей концевые метакрильные группы (олигомерный блок), и барьеры внутреннего вращения атомных групп олигомерного блока – контролируют подвижность межузловых цепей макромолекулярной сетки, образующейся в ходе ТРП. Именно олигомерные блоки становятся одной из трех межузловых цепей трифункциональных узлов полимерной сетки (рис. 2.4) после того, как прореагируют обе метакрильные группы диметакрилата. Поскольку две другие межузловые карбоцепочки $-CH_2-$ являются предельно короткими и жесткими, то именно третья цепь обеспечивает релаксацию узлов, контролирующую подвижность элементов структурированной реакционной среды: как самой полимерной сетки с "подвешенными" двойными связями, так и диффузионную подвижность молекул непрореагировавших олигомеров. В результате с увеличением вероятности конформационных переходов в олигомерном блоке полимерной сетки растет эффективная реакционная способность олигомеров в ТРП в структурированных средах (на стадиях автоускорения и авто-торможения).

В рамках диффузионной кинетики следует также трактовать аномальный кинетический эффект в сверхбыстрой ТРП в условиях фотохимического иницирования. При больших скоростях фотохимического иницирования иницирующие радикалы $R_{и}^{\bullet}$ становятся основным партнером в реакции квадратичного обрыва цепи $\sim R^{\bullet} + R_{и}^{\bullet} \rightarrow$ гибель, где $R_{и}^{\bullet}$ – небольшой по размеру и поэтому высокоподвижный в структурированной среде радикал, а $\sim R^{\bullet}$ – полимерный малоподвижный радикал-носитель цепи. Это обстоятельство кардинально меняет кинетику полимеризации: исчезает автоускорение, порядок по скорости иницирования меняется от 0,5 (норма) до нуля (аномалия) [56, 57]. Сверхбыстрый легко управляемый режим в условиях фотохимического иници-

рования при нормальной температуре сделал ТРП незаменимой в создании полимерных материалов высоких технологий: в микроэлектронике, волоконной оптике, средствах записи и хранения информации [57–60].

Математические модели процесса ТРП (стадий автоускорения и автоторможения) рассмотрены в разд. 2.5.

2.2. ИНГИБИРОВАННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

Изучение кинетики и механизма ингибирования полимеризационного процесса, протекающего в специфических условиях ТРП, проводилось на примере ингибированной полимеризации ОЭА. Эти работы существенны для понимания механизма ингибированной ТРП, а также чрезвычайно важны в технологическом плане. Результаты изучения ингибированной полимеризации ОЭА обобщены в монографиях в рамках гомогенного приближения [1, с. 194] и с учетом особенностей микрогетерогенного механизма ТРП [3, с. 133].

Ингибированная полимеризация ОЭА носит микрогетерогенный характер. На рис. 2.6 приведены кинетические зависимости, отражающие влияние достаточно эффективного ингибитора (X) бензохинона с $k_x/k_p = 5,5$ при 44 °C [39], где k_x и k_p соответственно константы скорости реакций $\sim M^\bullet + X \xrightarrow{k_x}$ и $\sim M^\bullet + M \xrightarrow{k_p}$. Вследствие такого различия констант скоростей ингибитор в основном расходуется на ранней стадии ТРП. Концентрация X была проварьирована, причем к каждой [X] подбиралась такая концентрация инициатора, чтобы реакционная способность на начальных стадиях ТРП оказалась одинаковой (кривые 1–3 при $C < 20\%$). Резкое различие реакционной способности с ростом C нельзя объяснить, если не принять во внимание микрогетерогенный характер ТРП. Действительно, микрогетерогенизация в присутствии X протекает таким образом, что чем выше концентрация X, тем больше число одновременно работающих автономных микрореакторов (N_{np}) в реакционной системе [3, 40]:

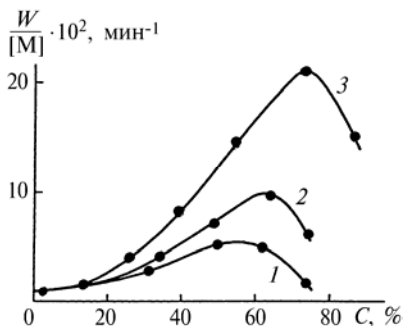
$$N_{np} = \frac{(k_x[X])^2}{(f-1)k_p^2[M]_0} \quad (2.2)$$

где f – функциональность олигомера, а $[M]_0$ – исходная концентрация олигомера.

Соответственно располагаются кривые 1–3 на рис. 2.6: чем выше [X], тем больше эффективная реакционная способность.

Рис. 2.6. Полимеризация МГФ-9 при фиксированном молярном соотношении инициатор (ЦПК)/ингибитор (бензохинон) = 1 : 1

Концентрация инициатора и ингибитора, % (мас.): 1 – 2; 2 – 4; 3 – 6. $T = 35^\circ\text{C}$



Влияние микрогетерогенности при ингибированной полимеризации ОЭА демонстрирует сопоставление кинетического поведения одного и того же ингибитора в двух химически идентичных системах, различающихся лишь типом структуры, образующейся в ходе полимеризации. Такое сопоставление проведено на примере бензохинона для химически идентичных ММА и ТГМ-3, полимеризующихся соответственно по линейному и трехмерному механизмам. В табл. 2.6 приведены кинетические параметры ингибированной полимеризации: начальные приведенные скорости $W/[M]_0$, доли периода индукции $\tau_{1/2}$, по истечении которых расходуетс

яется половина первоначально введенного ингибитора, т. е. $[X]_\tau/[X]_0 = 1/2$, о чем можно судить по удвоению скорости полимеризации по сравнению с начальной; отношение констант скорости реакции радикала-носителя цепи с ингибитором и мономером k_X/k_p и, наконец, стехиометрический коэффициент ингибитора μ .

Сравнив k_X/k_p и μ для ММА и ТГМ-3, легко убедиться, что бензохинон существенно изменяет свои характеристики как ингибитор при переходе к ТГМ-3: отношение k_X/k_p возрастает примерно в 1,5 раза, а μ , наоборот, уменьшается почти в 4 раза. Поскольку с химической точки зрения обе системы, ММА и ТГМ-3, совершенно идентичны, наблюдаемый эффект можно объяснить структурообразованием в ходе ингибированной полимеризации ТГМ-3.

Синтез и хранение ОЭА, а также их переработка путем полимеризации в готовые изделия возможны только при применении соответствующих ингибиторов, предотвращающих самопроизвольную полимеризацию олигомеров. Обобщение данных по ингибированной полимеризации ОЭА [1, 3] приводит к выводу, что ни один из известных ингибиторов или их сочетаний не обладает свойствами так называемых идеально перекрывающихся (идеальных) ингибиторов. Имеется в виду столь высокоэффективный ингибитор, присутствие которого в полимеризационной системе уменьшает длину кинетической цепи до предельно низкого значения (около единицы), так что полимеризационный процесс оказывается практически полностью подавленным на какое-то время τ

Таблица 2.6

**Параметры полимеризации ММА и ТГМ-3, ингибированной
бензохиноном (БХ)**

Концентрации инициатора и ингибитора $\cdot 10^3$, моль/л		ММА				ТГМ-3			
ДАК	БХ	$\frac{W}{[M]_0} \cdot 10^3$, мин ⁻¹	$\tau_{1/2}$, мин	k_x/k_p	μ	$\frac{W}{[M]_0} \cdot 10^3$, мин ⁻¹	$\tau_{1/2}$, мин	k_x/k_p	μ
10	2	0,27	310	5,0	2,0	0,41	128	11	0,49
	5	0,14	1030	4,1	2,3	0,16	460	10	0,45
20	2	0,59	149	5,5	1,8	0,74	68	8,5	0,51
		0,43	146	6,0	2,0	—	—	—	—
40	5	0,26	345	5,4	1,7	0,42	184	6,8	0,50
		0,23	400	5,1	2,0	—	—	—	—
	10	0,18	613	5,6	2,1	0,24	400	7,0	0,40
	2	0,94	92,5	5,6	2,2	1,48	41	8,3	0,57
		0,92	90	6,3	2,0	—	—	—	—
	5	0,43	188	6,6	1,7	0,65	115	8,3	0,52
		0,46	184	6,0	1,7	—	—	—	—
Среднее значение			≈5,5	≈1,9	—	—	—	≈8,6	≈0,5

Пр и м е ч а н и е. Температура 60 °С, инициатор – динитрил азоизомасля-
ной кислоты (ДАК).

(индукционный период), в течение которого ингибитор успевает нацело израсходоваться. По истечении времени τ полимеризация протекает как неингибированный процесс, т. е. действие идеального ингибитора простирается лишь на период τ , не оставляя никаких "следов" в ходе дальнейшей полимеризации, за исключением влияния на стационарную концентрацию полимерных зерен. Величина τ в этом случае прямо пропорциональна концентрации ингибитора и обратно пропорциональна концентрации "перекрывающего" инициатора. Если последняя меньше, чем концентрация ингибитора (сравниваются молярные концентрации), то величина τ обращается в бесконечность (концентрация недостаточна для "перекрывания"). Действие ингибиторов, менее эффективных, чем идеальный, отличается тем, что длина кинетической цепи в период ингибирования τ существенно больше 1, вследствие чего часть полимеризационного процесса (или даже весь он целиком) протекает в присутствии ингибитора. Такие неидеальные ингибиторы в тем большей степени осложняют режим отверждения ОЭА и ухудшают свойства полимеризатов, чем сильнее отлича-

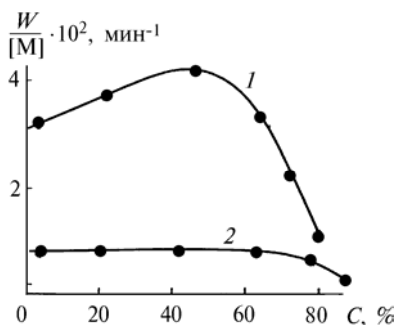
ются они от идеальных. Мерой приближения к свойствам последних является эффективность ингибитора, характеризующаяся константой скорости ингибирования k_X . Информация о величинах k_X ингибиторов различных классов представлена в монографии [39] и справочнике [41].

Степень идеальности ингибитора предложено количественно характеризовать "параметром идеальности" θ [3] (для идеально-го ингибитора $\theta = 1$). Неидеальность поведения ($\theta < 1$) в случае малоэффективных ингибиторов (так называемых замедлителей), имеющих $k_X \leq k_p$, где k_X и k_p константы скорости реакции радикала-носителя цепи с молекулой X и ОЭА соответственно, объясняется тривиально: из $k_X \leq k_p$ следует, что скорость расходования ингибитора в ходе полимеризационного превращения не превосходит скорость расходования ОЭА и, таким образом, ингибитор присутствует в реакционной системе до самого конца полимеризации. В этом случае квадратичный обрыв цепей $\sim M^* + \sim M^*$, лимитированный диффузией из-за больших размеров $\sim M^*$ (макрорадикалы, часть которых уже связана с сеткой), заменен на линейный обрыв $\sim M^* + X$ с участием малых (высокоподвижных) молекул X, диффузионный контроль которого выражен в гораздо меньшей степени. Поэтому при определенной концентрации ингибитора (кривая 2 на рис. 2.7) кинетика, характерная для ТРП (автоускорение – максимум – автоторможение), трансформируется так, что стадия автоускорения полностью исчезает, а стадия автоторможения сдвигается в область очень больших конверсий.

Для эффективных ингибиторов, имеющих $k_X > k_p$, достаточные большие отклонения от идеальности могут быть обусловлены как превращением ингибиторов X в ходе реакции ингибирования во вторичные продукты X', обладающие свойствами замедлителей, так и специфическими особенностями ТРП, протекающей по микрогетерогенному механизму. Теоретически это может произойти только в одном случае: если микрогетерогенные образования успевают сформироваться еще в ходе индукционного периода τ , раньше чем введенный ингибитор полностью израсходуется. Тогда полимеризация, ингибированная оставшимся ингибитором, будет протекать

Рис. 2.7. Полимеризация ТГМ-3 в присутствии ингибитора ТНТ (2,4,6-тринитротолуол), действующего на всем протяжении процесса ТРП:

1 – $[THT] = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л; 2 – $[THT] = 3 \cdot 10^{-2}$ моль/л. $T = 60^\circ C$; инициатор – ДАК, $[ДАК] = 0,02$ моль/л



в специфических условиях сложноструктурированной среды, т. е. в среде, состоящей из зерен или их зародышей, окруженных непрореагировавшим исходным ОЭА и имеющих переходные зоны, которые состоят из периферических слоев зерен и бахромы. В этих условиях молекулы ингибитора могут оказаться вне зоны интенсивного полимеризационного превращения, например, из-за микроперераспределения, и, поступая в эту зону в диффузионном режиме из микрорезервуаров с квазипостоянной концентрацией, ингибитор будет вести себя как более слабый, зато с более выраженным пролонгированным действием.

Иными словами, локальная действующая масса ингибитора $[X]_{\text{лок}}$ может оказаться значительно ниже его среднеобъемной концентрации $[X]$, в результате чего ингибирующий эффект, пропорциональный произведению $k_X[X]_{\text{лок}}$, уменьшится, но время действия ингибитора удлинится вследствие подпитки $[X]_{\text{лок}}$ за счет $[X]$. Очевидно, что, начиная с момента, когда $[X]_{\text{лок}} \ll [X]$ и дальнейший расход ингибитора будет происходить в диффузионно-лимитируемом режиме подпитки $[X] \rightarrow [X]_{\text{лок}}$, ингибитор поведет себя как существенно неидеальный ($\theta < 1$). Действительно, вызванное структурообразованием снижение действующей массы ингибитора от уровня $[X]$ до $[X]_{\text{лок}}$, с одной стороны, приведет к увеличению скорости полимеризации в ходе периода индукции, что адекватно на практике сокращению τ , а с другой – приведет к уменьшению скорости полимеризации после τ , по сравнению с неингибированной, что адекватно возрастанию времени отверждения.

В полимеризации ОЭА были апробированы ингибиторы, эффективность которых изменялась в очень широких пределах: от малоэффективных, таких как 2,4,6-тринитротолуол с $k_X/k_p = 0,05$ и $k_X = 23 \text{ л/}(\text{моль} \cdot \text{с})$ при 44°C [39], до самых высокоэффективных, таких как стабильные нитроксильные радикалы с $k_X = 6 \cdot 10^5 \text{ л/}(\text{моль} \cdot \text{с})$ при 60°C [39]. Во всех случаях $\theta < 1$ и высокое значение k_X относительно k_p является лишь необходимым, но недостаточным признаком идеального ингибитора.

Проблема повышения эффективности ингибиторов с приближением их свойств к свойствам идеального ингибитора решается обычно применением синергистов [1, 3]. Предложено и теоретически обосновано применение в качестве синергиста в ингибированной полимеризации ОЭА стирола [1, 42]. В этом случае происходит частичная подмена радикала-носителя цепи другим радикалом, обладающим большей реакционной способностью по отношению к молекуле данного ингибитора. Подмена реализуется подмешиванием в реакционную систему какого-либо вещества, легко реагирующего с радикалом-носителем цепи с образованием

Таблица 2.7

**Влияние добавок стирола на перекрываемость бензохинона (БХ)
при полимеризации МГФ-9**

Концен- трация БХ, % (мас.)	Концен- трация стирола, % (мас.)	τ , мин	θ	Концен- трация БХ, % (мас.)	Концен- трация стирола, % (мас.)	τ , мин	θ
0	0	2	—	0,002	0,13	6	0,30
0,001	—	3,5	0,55	0,002	0,50	10	0,35
0,002	—	4,5	0,38	0,002	1,00	11	0,55
0,004	—	7,5	0,17				
				0,004	0,13	8	0,20
0,001	0,50	8	0,55	0,004	0,50	13	0,30
0,001	1,00	8	0,63	0,004	1,00	24	0,39

Примечание. Температура 35 °С, инициатор – дициклогексилпероксидикарбонат, $1,4 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

нового свободного радикала. В случае стирола, добавленного к ОЭА, содержащему бензохинон, метакрильный радикал-носитель цепи, реагируя со стиролом, превращается в стирольный радикал, несоизмеримо более реакционноспособный по отношению к бензохинону, чем метакрильный радикал (стирольный радикал $k_x/k_p = 518$ и $k_x = 1 \cdot 10^5$ л/(моль · с) при 50 °С, а метакрильный радикал $k_x/k_p = 5,5$ и $k_x = 2,6 \cdot 10^3$ л/(моль · с) при 44 °С в реакции с бензохиноном [39]). В результате резко увеличивается эффективность ингибитора (эффективное значение k_x) и таким образом стирол проявляет свойство синергиста (табл. 2.7).

Это один из немногих случаев синергетического эффекта, механизм которого четко установлен и сформулирована количественная теория, позволяющая рассчитывать эффективную константу скорости k_x как функцию концентрации ингибитора и стирола [1, 42].

2.3. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ В РАСТВОРАХ

Результаты, полученные при изучении ТРП в растворителях, являются носителями ценной информации о механизме полимеризационного процесса как на самой ранней стадии превращения, так и в структурированных реакционных средах. В настоящем разделе представлены данные, относящиеся к тем стадиям превращения, когда реакционная среда представляет собой микрорегетерогенную структуру, состоящую из полимерных густосетчатых зерен, разделенных редкосетчатыми прослойками.

Типичные кинетические результаты, иллюстрирующие эффект растворителя, получены на примере полимеризации олигомера

ТГМ-3 в присутствии 0–60 % (об.) различных растворителей: трех хороших (бензол, ацетонитрил, ДМФА) (рис. 2.8) и одного плохого (гептан) (рис. 2.9) [5, с. 109; 43]. Видно, что эффект хороших растворителей (имеется в виду термодинамическое сродство) кинетически проявляется как увеличение скорости полимеризации

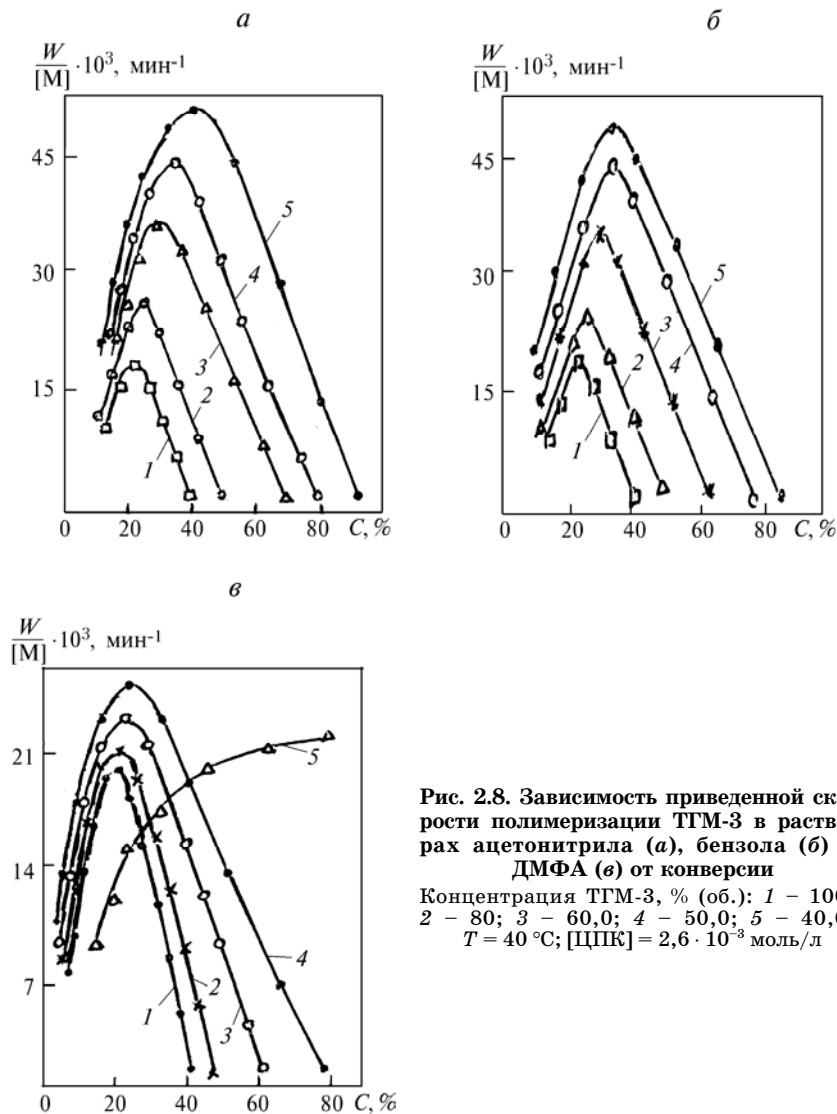


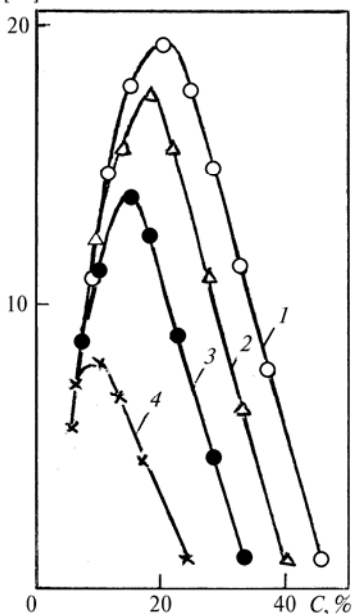
Рис. 2.8. Зависимость приведенной скорости полимеризации ТГМ-3 в растворах ацетонитрила (*a*), бензола (*б*) и ДМФА (*в*) от конверсии

Концентрация ТГМ-3, % (об.): 1 – 100; 2 – 80; 3 – 60,0; 4 – 50,0; 5 – 40,0.
 $T = 40^\circ\text{C}$; $[\text{ЦПК}] = 2,6 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$

Рис. 2.9. Зависимость приведенной скорости полимеризации ТГМ-3 в растворах гептана от конверсии

Концентрация ТГМ-3, % (об.): 1 – 100; 2 – 90,0; 3 – 80,0; 4 – 70,0. $T = 40^\circ\text{C}$; $[\text{ЦПК}] = 2,6 \cdot 10^{-3}$ моль/л

$\frac{W}{[M]} \cdot 10^3, \text{ мин}^{-1}$



на всех стадиях превращения, причем это увеличение прогрессирует с ростом конверсии C и на стадии автоторможения становится тотальным — скорость возрастает на порядки с одновременным сдвигом предельной конверсии в область больших C . При этом для одного из трех хороших растворителей — ДМФА — происходит качественное изменение характера кинетики на глубоких стадиях: автоторможение сначала сдвигается в область более высоких C с ростом концентрации растворителя, а затем исчезает вовсе (рис. 2.8, в, кривая 5). Исчезает и связанное с автоторможением за-

пределывание полимеризационного процесса, полимеризация протекает практически до полного превращения ($C \approx 100\%$) с автоускорением. В плохом растворителе — гептане — происходит обращение кинетического эффекта (рис. 2.9): с ростом концентрации растворителя скорость полимеризации падает на всех стадиях превращения, причем это падение прогрессирует с ростом C , достигая огромных величин на стадии автоторможения, что проявляется в конечном счете как сдвиг предельной глубины полимеризации в область малых конверсий.

Кинетические эффекты хороших растворителей следовало бы отнести на счет, в первую очередь, увеличения объема приповерхностных слоев (реакционных зон) полимерных зерен (см. рис. 1.8) из-за дополнительного набухания и как следствие этого возрастания суммарного реакционного объема с соответствующим приростом экспериментально измеряемой скорости полимеризации. При этом допускается, что возможное уменьшение концентрации непрореагировавшего олигомера в реакционной зоне (из-за разбавления) недостаточно для компенсации этого прироста. Дополнительное набухание приповерхностных слоев может происходить за счет лучшего сродства растворителя по сравнению с исходным олигомером или же за счет большей изреженности макромолеку-

лярной сетки в приповерхностных слоях в результате разбавления. Первое допущение отпадает, так как не подтверждается экспериментально установленным рядом термодинамической активности (сродства к полимеру ТГМ-3), в котором исходный олигомер занимает более высокое место, чем остальные растворители: олигомер > бензол \approx ДМФА > ацетонитрил > гептан [54]. Кроме того, абсолютные значения максимальных приведенных скоростей полимеризации $W/[M]$, достигаемые при больших разбавлениях сильно разнятся в ряду выбранных хороших растворителей: от $W/[M] = (45-50) \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$ для бензола и ацетонитрила до от $W/[M] = 25 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$ для ДМФА, причем этот ряд кинетической активности растворителей: бензол \approx ацетонитрил > ДМФА, не совпадает с рядом термодинамической активности. Остается полагать, что причиной дополнительного прироста объема приповерхностных слоев в присутствии хороших растворителей является повышенная изреженность их сетчатой структуры.

Одним из наиболее вероятных механизмов возникновения более рыхлой (изреженной) сетки на периферии зерен является, по-видимому, следующий. Радиальный поток состава "исходный олигомер + растворитель" генерируется уплотнением сетчатой структуры зерен, которое развивается последовательно от центра зерен к периферии (микросинерезис) (см. разд. 1.3.1). Этот поток обедняется первым компонентом – олигомером, в результате полимеризации, обогащаясь вторым – растворителем. Определенная динамическая концентрация олигомера в радиальном потоке состава устанавливается лишь в результате встречного диффузионного потока непрореагировавшего исходного олигомера из окружающей среды. Эта динамическая концентрация олигомера с ростом исходной концентрации растворителя и конверсии может достигать сколь угодно малых значений в сферических слоях, достаточно удаленных от густосетчатых ядер зерен. Соответственно, в этих слоях будет формироваться сколь угодно редкосетчатая макромолекулярная структура, обладающая высокой способностью к набуханию в хороших растворителях. Такие набухшие оболочки, как известно [44], препятствуют агрегационным процессам по механизму так называемой "полимерной стабилизации дисперсий". Отсюда снижение в присутствии хороших растворителей вероятности агрегации зерен с соответствующим сокращением реакционного объема и, следовательно, уменьшение склонности к автоторможению полимеризационного процесса на глубоких стадиях вплоть до полного исчезновения стадии автоторможения. Специальными опытами было показано [45], что введение в реакционную систему добавок стабилизаторов полимерных дисперсий различного типа: коллоксилин, полиизопрен, поверхностно-актив-

ные вещества (см. разд. 1.2.2, рис. 1.7), – приводит к ликвидации автоторможения, что может служить косвенным подтверждением правильности интерпретации влияния хороших растворителей на глубокие стадии полимеризации ОЭА. В случае плохого растворителя, гептана, очевидно, происходит сокращение объема рыхлого приповерхностного слоя полимерных зерен из-за уменьшения степени набухания (эффект осадителя) с соответствующими кинетическими последствиями.

Для оценки термодинамического качества реакционной среды по отношению к сетчатым полимерам ТГМ-3 использовалась модельная система, в которой роль полимера выполняли слабо разветвленные растворимые продукты полимеризации ТГМ-3 (так называемые β -полимеры), а роль реакционной среды – олигомер ТГМ-3 или растворы олигомера ТГМ-3 в бензоле или других примененных растворителях. О термодинамическом качестве среды судили по температурной зависимости интенсивности светорассеяния R при сканировании температуры от 20 до 80 °C [54]. Из представленных данных следует, что в интервале температур 20–80 °C олигомер ТГМ-3, ДМФА и бензол являются хорошими растворителями для полимеров ТГМ-3, наоборот, гептан – плохим растворителем. Промежуточное положение занимает ацетонитрил, термодинамическое сродство которого к полимерам ОЭА выше, чем у гептана, но существенно ниже, нежели у бензола, ДМФА или у олигомера ТГМ-3.

Таким образом, кинетические особенности ТРП в структурированной реакционной среде определяются конформационными свойствами исходных полинепредельных олигомеров, такими как длина молекулы и барьеры внутреннего вращения, и воздействием реакционной среды (растворители, ПАВ, добавки ингибиторов), влияющими на процессы агрегации полимерных цепей и частиц микрогеля, а также на длину первичных полимерных цепей (ингибиторы с $k_x > k_p$) и на характер обрыва цепей (ингибиторы с $k_x < k_p$). Реакционная способность системы на начальной стадии ТРП (с начальной скоростью W_0) при $C \rightarrow 0$ (неструктурированная система) определяется другими факторами: вязкостью олигомеров и их способностью формировать регулярные кинетически активные ассоциаты.

2.4. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ В ПЛЕНКАХ В УСЛОВИЯХ ДИФФУЗИИ КИСЛОРОДА

Процессы ТРП с участием кислорода воздуха составляют химическую основу пленкообразования непредельных олигомеров, занимающих одно из ведущих мест среди современных промышлен-

ленных пленкообразующих веществ [55]. ТРП в пленках жидких олигомеров, нанесенных на подложку, в атмосфере, содержащей кислород, характеризуется кинетическими особенностями, которые коренным образом отличают ее от полимеризации в блоке или растворах*. Эти особенности, как установлено систематическими исследованиями [2, 4], обусловлены тем, что полимеризация, в том числе и ТРП, представлена сополимеризацией олигомеров с кислородом (окислительной полимеризацией) и гомополимеризацией; соотношение этих реакций, протекающих сопряженно, меняется в пленке с глубиной превращения послойно в зависимости от послойного изменения концентрации кислорода, диффундирующего в пленку. Кроме того, кинетические особенности ТРП соединений винильного и аллильного типов** в пленках должны быть рассмотрены с учетом различной реакционной способности этих соединений в реакциях радикального присоединения и радикального замещения.

2.4.1. СОЕДИНЕНИЯ ВИНИЛЬНОГО ТИПА

Кинетические особенности окислительной полимеризации соединений винильного типа в пленках в условиях диффузии кислорода

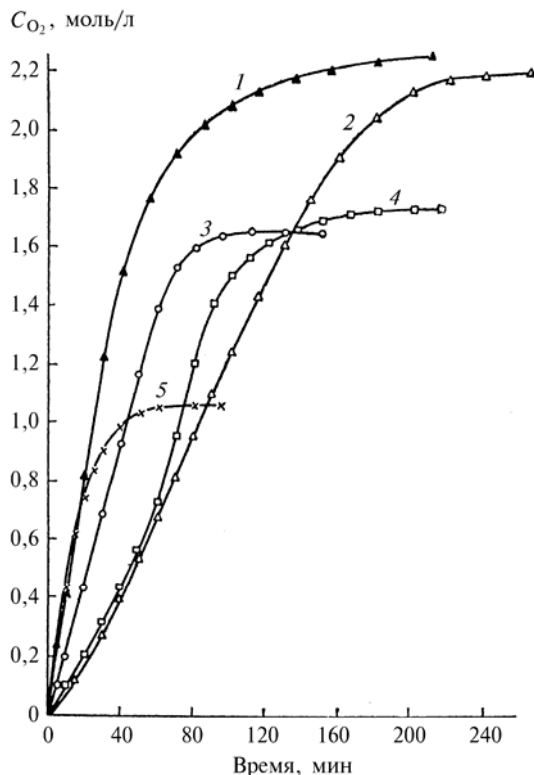
Эти особенности изучены на примере полимеризации следующих ОЭА: диметакрилат(*бис*-этиленгликоль)адипината (МЭА), тетраметакрилат(*бис*-триметилолпропан)адипината (МТПА) и гексаметакрилат(*бис*-пентаэритрит)адипината (МПА) [47; 4, с. 151]. Полимеризацию олигомеров проводили с окислительно-восстановительной системой, вводимой в концентрации $2,28 \cdot 10^{-2}$ моль/л (0,55 % мас.) 1,1'-*бис*(гидроперокси)дициклогексилпероксида и $1,07 \cdot 10^{-2}$ моль/л (0,05 % мас.) нафтената кобальта (в расчете на металлический кобальт) при скоростях иницирования $W_{и}$ $8,2 \cdot 10^{-6}$; $2,0 \cdot 10^{-5}$ и $6,6 \cdot 10^{-5}$ моль/(л · с) соответственно при 65, 80 и 100 °С. Поглощение кислорода измеряли на специально сконструированной установке методом циркуляционной волюмометрии [48]. Кинетические кривые поглощения O_2 отражают именно кинетику окислительной полимеризации (сополимеризации

* Результаты изучения кинетики и механизма окислительной полимеризации непредельных соединений в блоке и растворах представлены в монографиях [2, 4] и обзоре [46].

** Двойные связи соединений винильного типа высоко реакционно-способны в реакциях радикального присоединения. В соединениях аллильного типа двойные связи малоактивны в реакциях радикального присоединения, а сами аллильные соединения высоко реакционноспособны в реакциях радикального замещения.

Рис. 2.10. Кинетические кривые поглощения кислорода при полимеризации ОЭА в пленках толщиной 35 мкм при $P_{O_2} = 21$ кПа:

1 и 2 – МЭА, 100 и 80 °С;
3 и 4 – МТПА, 80 и 65 °С;
5 – МПА, 65 °С



олигомера с кислородом по реакциям $\sim M^{\bullet} + O_2 \xrightarrow{k_1} \sim MO_2^{\bullet}$ (1) и $\sim MO_2^{\bullet} + M \xrightarrow{k_2} \sim MOOM^{\bullet}$ (2)), поскольку в идентичных условиях скорость окисления насыщенных органических соединений, моделирующих олигомерные блоки МЭА, МТПА и МПА в 15–20 раз меньше, чем этих ОЭА. Это означает, что реакцией отрыва водорода $\sim MO_2^{\bullet} + MH \xrightarrow{k'_2} \sim MOOH + M^{\bullet}$ (2') можно пренебречь вплоть до конверсий $C = 90\text{--}95\%$ по двойным связям.

Влияние строения ОЭА в окислительной полимеризации проявляется в том, что с увеличением молекулярной функциональности f скорость поглощения кислорода W_{O_2} растет, а предельные конверсии C_{O_2} убывают (рис. 2.10 и 2.11).

Автокаталитический характер окислительной полимеризации обусловлен, вероятнее всего, консистентными изменениями среды в результате накопления полимерных продуктов. В период развития автоускорения носителями пероксидных радикалов являются

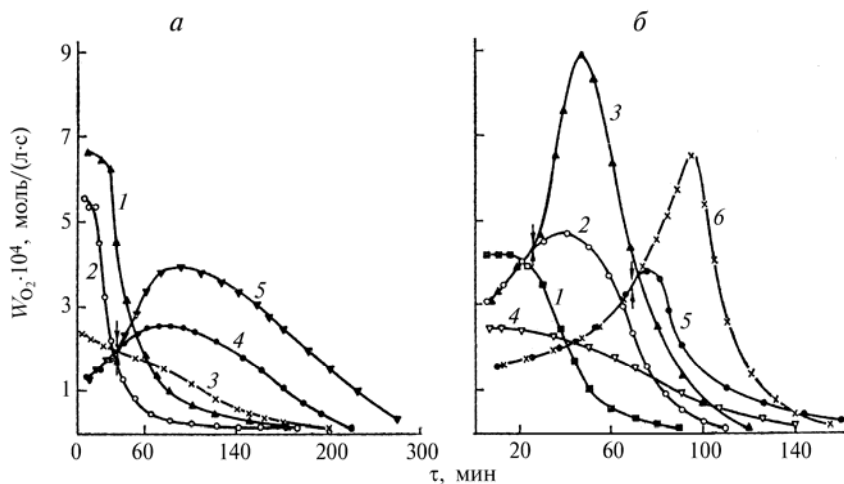


Рис. 2.11. Зависимость W_{O_2} от продолжительности полимеризации МЭА (а) и МТПА (б) в пленках различной толщины при $P_{O_2} = 21$ кПа:

а – 1 и 2 – 100 °С, 35 и 80 мкм; 3, 4 и 5 – 80 °С, 80, 35 и 15 мкм; б – 1, 2 и 3 – 80 °С, 80, 35 и 15 мкм; 4, 5 и 6 – 65 °С, 80, 35 и 15 мкм.

Стрелками отмечены точки, соответствующие конверсии $C_{пр} \approx 1-3\%$

растворимые полимеры [49] с длиной полимерной цепи ≈ 10 олигомерных звеньев, коэффициент поступательной диффузии которых не превышает 10^{-7} см²/с [9, с. 178]. В этих условиях квадратичный обрыв должен контролироваться диффузией и становится вероятным автоускорение по типу гель-эффекта.

Однако специфика окислительной полимеризации не исчерпывается тривиальным развитием автокатализа по механизму гель-эффекта. Установлена существенная зависимость кинетики процесса от толщины пленки (рис. 2.11 и 2.12) и парциального давления кислорода в газовой фазе (рис. 2.13), а именно: степень автокатализа и предельные конверсии, как правило, находятся в обратной зависимости от толщины пленки и увеличиваются с ростом парциального давления кислорода P_{O_2} . В ряде случаев наблюдаются совпадающие участки кинетических кривых для пленок, различающихся толщиной (рис. 2.11 и 2.12) и P_{O_2} (рис. 2.13), причем с увеличением P_{O_2} протяженность таких участков возрастает. В пленках толщиной 80 мкм фактически с начала измерения реакция оказывается чувствительной к P_{O_2} и толщине пленки (рис. 2.12 и 2.13).

Приведенные экспериментальные данные невозможно интерпретировать, не прибегая к *послойной модели окислительной полимеризации в пленке* [47]. Основные положения модели сводятся

к следующему. До начала полимеризации концентрация кислорода $[O_2]_0$ одинакова во всех слоях пленки и определяется его растворимостью γ в олигомере и парциальным давлением кислорода P_{O_2} над пленкой $[O_2]_0 = \gamma P_{O_2}$. С началом полимеризации в результате расходования кислорода возникает диффузионный поток кислорода из газовой фазы в пленку, а в самой пленке устанавливается градиент $[O_2]$ с ростом $[O_2]$ послойно по толщине пленки от подложки к поверхности. Изменение $[O_2]$ в i -м слое определяется разностью скоростей расходования кислорода $W_{O_2}^i$ и его диффузии W_D^i в i -й слой. Величина W_D^i дается выражением [50]:

$$W_D^i = D_{O_2}^i([O_2]_0 - [O_2]_i)/l_i^2 \quad (2.3)$$

Величина W_D^i обратно пропорциональна квадрату расстояния от поверхности пленки до i -го слоя и определяется градиентом $[O_2]$ и коэффициентом диффузии $D_{O_2}^i$, который в рассматриваемом случае является функцией вязкости реакционной среды η , причем $D_{O_2}^i = f(1/\eta)$. Величина $W_{O_2}^i$ определяется уравнением

$$W_{O_2}^i = W_{in} \nu \quad (2.4)$$

где W_{in} — скорость инициирования, ν — средняя длина кинетических цепей процессов с участием кислорода.

Начиная с какой-то конверсии C , зависящей от толщины пленки, парциального давления кислорода над ней, скорости инициирования и окисляемости олигомера, в слое пленки, максимально удаленном от поверхности, неизбежно возникает ситуация, когда скорость окислительной полимеризации W_{O_2} будет лимитироваться скоростью диффузии кислорода в пленку W_D . Неизбежность обусловлена тем, что при изменении вязкости среды с накоплением полимерных продуктов W_{O_2} непрерывно возрастает (гель-эффект),

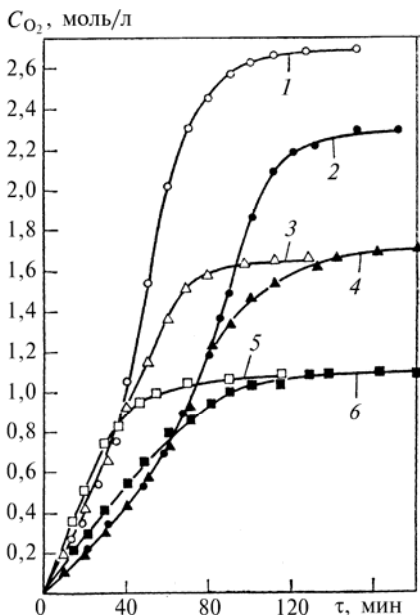


Рис. 2.12. Кинетические кривые поглощения кислорода при полимеризации МТПА в пленках различной толщины при $P_{O_2} = 21$ кПа:

1, 3, 5 — 80 °C, 15, 35 и 80 мкм; 2, 4, 6 — 65 °C, 15, 35 и 80 мкм

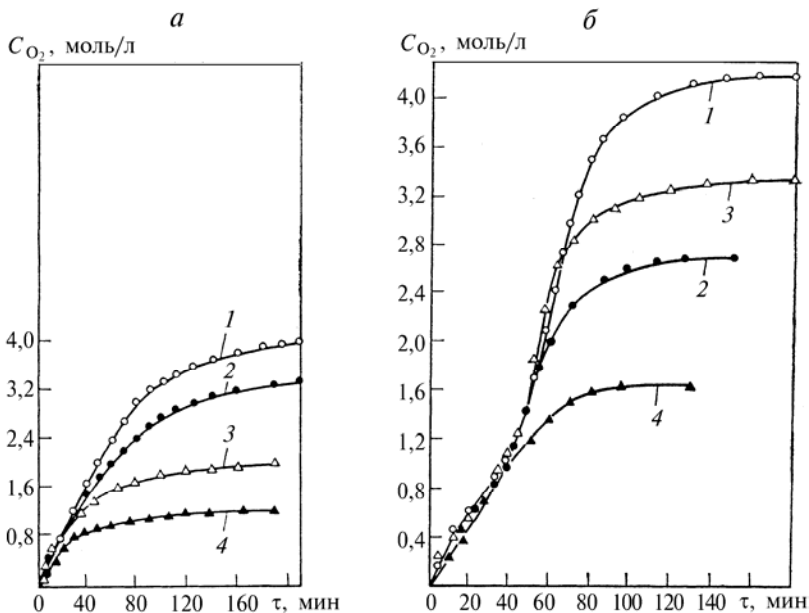


Рис. 2.13. Кинетические кривые поглощения кислорода при полимеризации МЭА при 100 °С (а) и МТПА при 80 °С (б) при различном P_{O_2} :

а: 1, 3 – 35 мкМ, 98 и 21 кПа; 2, 4 – 80 мкМ, 98 и 21 кПа; б: 1, 2 – 15 мкМ, 98 и 21 кПа; 3, 4 – 35 мкМ, 98 и 21 кПа

а W_D – падает. Так как скорость накопления полимера в первом слое, прилегающем к подложке, всегда выше, чем в любом из последующих слоев, расположенных над первым, вследствие меньшей стационарной концентрации ингибитора (кислорода), вязкость первого слоя меняется наиболее быстро, приводя к соответственному уменьшению константы скорости обрыва цепи и, следовательно, к возрастанию W_{O_2} . Однако увеличение W_{O_2} ограничено пределом W_D . Эта предельная величина $W_{O_2пр}^{(1)} = W_D^{(1)}$ (где индекс 1 обозначает номер слоя), тем выше, чем ближе к поверхности расположен слой (величина $W_D^{(i)}$ обратно пропорциональна l_i^2). Далее по мере развития процесса окислительной полимеризации и соответственного нарастания вязкости среды скорость поглощения кислорода во втором слое достигает предельного значения $W_{O_2пр}^{(2)} = W_D^{(2)}$, затем такая же ситуация создается в третьем слое: $W_{O_2пр}^{(3)} = W_D^{(3)}$ и т. д. При этом $W_{O_2пр}^{(1)} < W_{O_2пр}^{(2)} < W_{O_2пр}^{(3)} \dots$, так как

$W_D^{(1)} < W_D^{(2)} < W_D^{(3)} \dots$ из-за $l_1 > l_2 > l_3 \dots$, т. е. движение фронта полимерных превращений, удовлетворяющих условию $W_D = W_{O_2 \text{ пр}}$, осуществляется послойно от подложки к поверхности пленки. Каждый слой последовательно проходит через один и тот же ряд соответственных консистентных состояний, но на разных все увеличивающихся конверсиях. Начиная с момента выполнения в самом нижнем слое пленки толщиной l условия $W_{O_2 \text{ пр}} = W_D$ интегральная скорость окислительной полимериза-

ции $W_{O_2}^*$ для любой пленки толщиной $l' < l$ оказывается выше, чем для пленки толщиной l . Увеличение парциального давления кислорода по своему воздействию на развитие окислительной полимеризации должно быть эквивалентно уменьшению толщины пленки, ибо $W_D \sim P_{O_2}$. Величина автоускорения окислительной полимеризации по мере распространения фронта превращений с $W_D = W_{O_2 \text{ пр}}$ уменьшается, и при некоторой конверсии начнется автоторможение, отвечающее условию $\overline{W_D} < \overline{W_{O_2}}$. Таким образом, степень автокатализа окислительной полимеризации согласно послойной модели при прочих равных условиях должна зависеть от толщины пленки и парциального давления кислорода над ней.

Действительно, в более тонких пленках и в случае больших парциальных давлений кислорода скорости и степень автокатализа выше (рис. 2.11–2.13). Совпадающие участки кривых $W_{O_2} = f(\tau)$ (рис. 2.11) для пленок, различающихся по толщине, соответствуют состоянию реакционной среды, когда скорость потребления кислорода даже в самых глубоких слоях более толстой пленки еще не достигла $W_{O_2 \text{ пр}}$ и, следовательно, не зависит от толщины (кинетический режим окислительной полимеризации ОЭА). В этом режиме стационарная концентрация кислорода во всех слоях пленки практически равна его растворимости в субстрате. Точки расщепления совпадающих участков кривых соответствуют переходу реакции в нижних слоях пленки толщиной 35 мкм в диффузионный режим. Положение точек расщепления и максимумов на кривых $W_{O_2} = f(\tau)$ зависит от строения ОЭА и условий пленкообразования.

Скорость изменения вязкости $d\eta/dt$ увеличивается с ростом молекулярной функциональности по двойным связям и температуры, поэтому область развития окислительной полимеризации в кинетическом режиме в случае МЭА больше, чем для МТПА. Аналогичное влияние для каждого из ОЭА оказывает снижение

* Экспериментально измеряется именно усредненная по объему пленки интегральная скорость процесса.

температуры. По той же причине в пленках толщиной 80 мкм период автоускорения заканчивается очень быстро и экспериментально его зафиксировать не удается (рис. 2.11). Ниспадающие ветви кривых $W_{O_2} = f(\tau)$ обусловлены тривиальной причиной – резким уменьшением D_{O_2} на больших конверсиях вследствие отверждения пленки.

Рассмотренная трактовка экспериментальных данных подтверждается характером зависимости кинетики взаимодействия ОЭА с кислородом от парциального давления кислорода P_{O_2} (рис. 2.13). Скорости на совпадающих участках кривых не изменяются с увеличением P_{O_2} (кинетический режим окислительной полимеризации); вместе с тем сильно увеличивается протяженность этих участков вследствие увеличения W_D , в результате чего $W_{O_2\text{пр}}$ также повышается. Увеличением W_D с ростом P_{O_2} обусловлено и повышение $S_{O_2\text{пр}}$ и максимальных скоростей поглощения кислорода на глубоких стадиях реакции, когда W_{O_2} определяется величиной W_D . По этой же причине наблюдается сглаживание различий в кинетике взаимодействия ОЭА с кислородом между тонкими и толстыми пленками. Увеличение толщины пленки так же, как и повышение вязкости среды до консистенции геля, понижает скорость диффузии кислорода до значений меньших или соизмеримых со скоростями расходования кислорода, переводя тем самым реакцию окислительной полимеризации в диффузионный режим. Как правило, смена режимов окислительной полимеризации происходит в области гелеобразования при содержании сетчатого полимера 1–3 % (рис. 2.11).

Таким образом, послыбая модель адекватно отражает основные кинетические особенности окислительной полимеризации ОЭА в пленках в условиях диффузии кислорода.

Кинетические особенности ТРП соединений винильного типа в пленках в условиях диффузии кислорода

Кинетические особенности ТРП, ингибированной диффундирующим в пленку кислородом, изучены на примере полимеризации ОЭА различной функциональности [2, 4]. Кислород ингибирует полимеризацию метакрилатов, в том числе и ОЭА, в результате высокоэффективной передачи цепи на кислород $\sim M^{\bullet} + O_2 \xrightarrow{k_1} \sim MO_2^{\bullet}$ (1) ($k_1 = 1 \cdot 10^7 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$) при 50 °С для ММА [41]) и медленной регенерации цепи пероксидными радикалами $\sim MO_2^{\bullet} + M \xrightarrow{k_2} \sim MOOM^{\bullet}$ (2) [4]. Скорость реакции (2) меньше скорости роста цепи $\sim M^{\bullet} + M \xrightarrow{k_3} \sim MM^{\bullet}$ (3) ($k_3/k_2 \approx 200$, ММА при 50 °С) [2, 4, 46]. Отношение скоростей конкурирующих реакций передачи цепи на кислород и продолжения цепи $\sim M^{\bullet} + M \xrightarrow{k_3} \sim MM^{\bullet}$ (3) в полимеризации ОЭА

Таблица 2.8

Зависимость величины $\alpha = k_1[O_2]/k_3[M]$ от концентрации кислорода $[O_2]$, растворенного в олигомере

Олигомер	Величина α		
	$[O_2] = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л	$[O_2] = 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л	$[O_2] = 3 \cdot 10^{-4}$ моль/л
МЭА	40	8	≈ 1
МТПА	35	7	≈ 1
МПА	30	6	≈ 1

П р и м е ч а н и е. Типичные значения $[O_2]$ в мономерах при насыщении мономеров кислородом под давлением 100 кПа составляют $0,8 \cdot 10^{-2}$ моль/л (25 °С) и $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л (50 °С) [2].

в зависимости от $[O_2]$ представлено в табл. 2.8. По физическому смыслу величина α есть число актов передачи цепи на кислород на один акт роста цепи.

Только насыщение ОЭА кислородом под давлением 100 кПа ($[O_2] = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л) подавляет реакцию роста цепи практически полностью ($\alpha = 30-40$), на воздухе (при $[O_2]$ в олигомере $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л) $\alpha = 6-8$ и лишь понижение $[O_2]$ до значений $3 \cdot 10^{-4}$ моль/л позволяет реакции роста цепи успешно конкурировать с реакцией передачи цепи на кислород ($\alpha \approx 1$).

В рамках *послойной модели ТРП соединений винильного типа* удается интерпретировать экспериментально установленную зависимость кинетики образования сетчатого полимера от параметров, контролирующих скорость диффузии кислорода в пленку. В пленке, где происходит реакция с участием кислорода и куда одновременно диффундирует кислород из газовой фазы, возникает градиент концентраций кислорода по толщине пленки с ростом $[O_2]$ от подложки к поверхности: $[O_2]^{(1)} < [O_2]^{(2)} < [O_2]^{(3)} \dots$ из-за $l_1 > l_2 > l_3 \dots$, где 1, 2 и 3 – номер слоя, считая от подложки. В слое пленки, прилегающем к подложке, при определенной конверсии $[O_2]$ неизбежно снизится до величины, при которой реакция роста цепи $\sim M^\bullet + M \xrightarrow{k_3} \sim MM^\bullet$ (3) начнет успешно конкурировать с реакцией передачи цепи на кислород $\sim M^\bullet + O_2 \xrightarrow{k_1} \sim MO_2^\bullet$ (1): при повышении вязкости η с накоплением растворимых полимеров – продуктов окислительной полимеризации, W_{O_2} возрастает (гель-эффект), а W_D падает, поскольку $D_{O_2} = f(1/\eta)$. Такая ситуация сложится прежде всего в слое, прилегающем к подложке, потому что в нем стационарная $[O_2]$ – ингибитора полимеризации, всегда меньше, чем в любом из вышележащих слоев, и вязкость этого слоя возрастает наиболее быстро. Гомополимеризация раз-

вивается как процесс с положительной обратной связью: ускорение полимеризации вследствие снижения $[O_2]$ приводит к увеличению содержания полимера в слое и повышению вязкости, что в свою очередь еще более замедлит диффузию кислорода в слой и ускорит полимеризацию. Затем такая же ситуация повторится во втором слое (слое, лежащем над первым) и движение фронта ТРП, зародившегося в слое у подложки, будет распространяться послойно к поверхности пленки. При этом каждый слой последовательно проходит через один и тот же ряд соответствующих консистентных состояний, но на различных все увеличивающихся конверсиях. В рамках послойной модели кинетика ТРП должна при прочих равных условиях зависеть от параметров, контролирующих концентрацию кислорода в каждом из слоев пленки: толщины пленки, парциального давления кислорода над ней, скорости инициирования и окисляемости олигомера.

Действительно, установлена существенная зависимость кинетики ТРП, а именно, длительности периода индукции τ , скорости образования W_p и максимального выхода сетчатого полимера C_p от толщины пленки l (рис. 2.14) и парциального давления кислорода в газовой фазе P_{O_2} (рис. 2.15). В соответствии с модельным прогнозом увеличение l или снижение P_{O_2} приводит к сокращению τ и росту W_p и C_p . Послойный характер ТРП подтвержден непосредственно: слои у подложки содержат больше сетчатого полимера и менее окислены по сравнению со слоями пленки у ее поверхности (табл. 2.9).

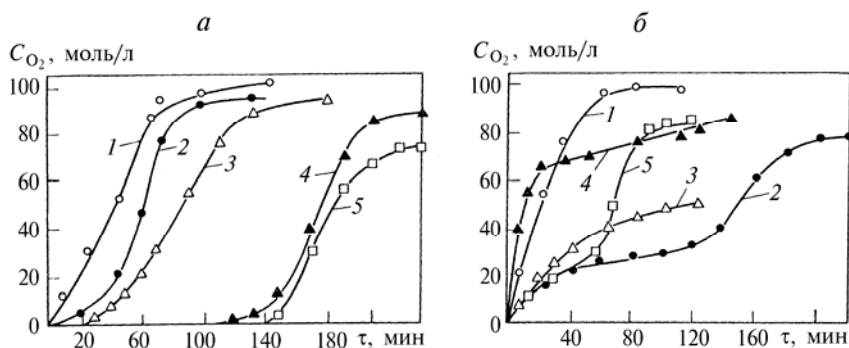


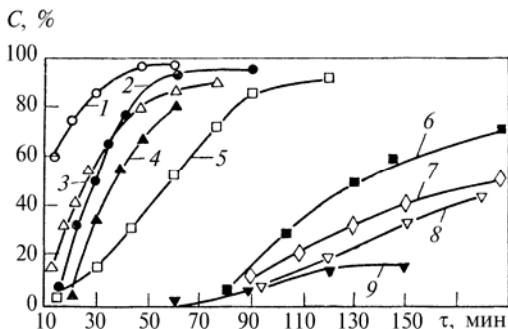
Рис. 2.14. Кинетические кривые образования сетчатого полимера (а) и расходование двойных связей (б) в пленках ОЭА:

а: 1, 2 – МТПА, 80 °С, толщина пленок 80 и 35 мкм; 3, 4, 5 – МЭА, 80 °С, толщина пленок 80, 35 и 15 мкм;

б: 1 – МЭА, 100 °С, толщина пленок 35 мкм; 2, 4 – МТПА, 65 °С, толщина пленок 35 и 80 мкм; 3 – МПА, 65 °С, 35 мкм; 5 – МТПА, 80 °С, 35 мкм

Рис. 2.15. Кинетические кривые образования сетчатого полимера в пленках ОЭА толщиной 30 мкм при различных парциальных давлениях кислорода:

1, 3, 4 – МПА, 65 °С, 0, 21 и 100 кПа; 5, 6, 8 – МТА, 65 °С, 0, 21 и 100 кПа; 2, 7, 9 – МЭА, 100 °С, 0, 21 и 100 кПа. Состав ОВС, (моль/л) · 10⁻²: [ГЦП] = 3,06, [НК] = 1,07



По критерию

$$W_{\text{дв}}/W_{\text{O}_2} = 1 - W_{\text{Г}}/W_{\text{С}} \quad (2.5)$$

где $W_{\text{дв}}$, W_{O_2} , $W_{\text{Г}}$ и $W_{\text{С}}$ – соответственно скорости расходования двойных связей, потребления кислорода, гомополимеризации и сополимеризации с кислородом,

в принятых условиях сетчатый полимер образуется в основном по реакции гомополимеризации (рис. 2.16) Так, в максимуме кривых $W_{\text{дв}}/W_{\text{O}_2} = f(\tau)$, когда $C_{\text{п}} = 50-80 \%$, на 1 акт $\sim \text{M}^{\bullet} + \text{O}_2 \xrightarrow{k_1} \sim \text{MO}_2^{\bullet}$ приходится от 5 до 50 актов $\sim \text{M}^{\bullet} + \text{M} \xrightarrow{k_3} \sim \text{MM}^{\bullet}$. Однако в поверхностном слое, непосредственно соприкасающемся с воздухом, вероятнее всего преобладает окислительная полимеризация.

Таблица 2.9

Изменение характеристик пленок ОЭА и ОАЭ по толщине

Показатели	МЭА	МТА	АЭА	АТА
Содержание, % (мас.) сетчатого полимера	63,9/95,1	61,5/92,5	46,7/57,0	58,4/65,3
двойных связей	8,1/7,1	50,3/49,8	28,7/23,3	50,0/44,5
Пероксидное число, г I ₂ /100 г	0,78/0,19	2,02/0,12	2,9/3,1	19,4/17,0
Кислотное число, мг КОН/г	22,7/5,1	0,88/0,74	18,3/22,9	29,5/25,8
Число атомов кислорода, присоединенных олиго- мерным звеном	2,08/1,24	3,34/2,64	2,12/1,90	3,25/3,15

П р и м е ч а н и я. 1. Числитель – верхний слой, знаменатель – нижний.
2. Общая толщина пленок 70 мкм, толщина верхнего и нижнего слоев по 15 мкм.
Условия полимеризации: МЭА – 100 °С, 100 мин; МТА – 80 °С, 52 мин; АЭА – 100 °С, 60 мин; АТА – 80 °С, 70 мин.

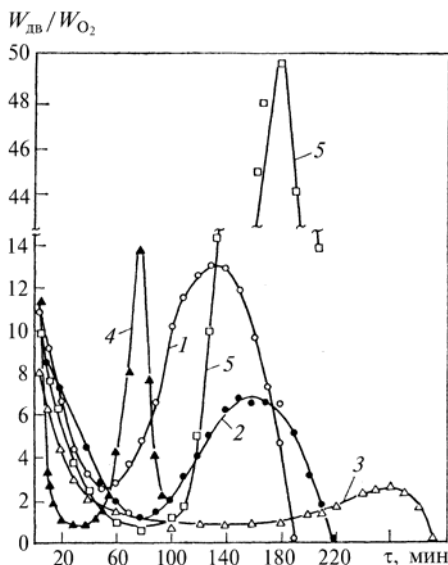


Рис. 2.16. Изменение отношения $W_{\text{дв}}/W_{\text{O}_2}$ при полимеризации ОЭА: 1, 2, 3 – МЭА, 80 °C, толщина пленок 80, 35 и 15 мкм; 4, 5 – МТПА, толщина пленок 35 мкм; 80 и 65 °C

Кинетическая аномалия – гомополимеризация в жидких пленках ОЭА ($W_{\text{дв}}/W_{\text{O}_2} = 5-10$) задолго до гелеобразования в условиях, когда $W_D > W_{\text{O}_2}$, рассмотрена в разд. 2.1.1.

Однако специфика ТРП в пленках ОЭА в условиях диффузии кислорода не исчерпывается послойным развитием процесса. Оказалось, что сетчатые полимеры до весьма значительных конверсий образуются из короткоцепных растворимых полимеров*, а не непосредственно при полимеризации олигомеров. Растворимые полимеры образуются в ходе полимеризации ОЭА в пленках на воздухе как основной продукт до начала формирования сетчатого полимера в индукционный период ТРП длительностью τ и как часть золь-фракции после достижения точки геля. В присутствии кислорода длина первичных полимерных цепей снижается примерно на два порядка и в принятых условиях полимеризации должна составлять около 10 звеньев. Это повышает стационарную концентрацию растворимых полимеров и сдвигает начало гелеобразования в область больших конверсий ($C_{\text{дв}} = 16-60\%$ и $\tau = 20-100$ мин) (рис. 2.14 и 2.17). По совокупности свойств [49] растворимые полимеры представляют собой неперedefельные окисленные соединения со степенью полимеризации $P_{\text{п}} = 2-8$ (низкомолекулярная фракция, обозначенная как полимеры II) и $P_{\text{п}} > 8$ (более высокомолекулярная фракция – полимеры III). По результатам ПМР цепи растворимых полимеров состоят в основном из звеньев $\sim\text{МООМ}\sim$ и некоторой доли звеньев $\sim\text{ММ}\sim$.

Полимеризационная способность растворимых полимеров, за меру которой можно принять обратную величину периода индукции, скорость образования и максимальный выход сетчатого полимера, меняется следующим образом [51]:

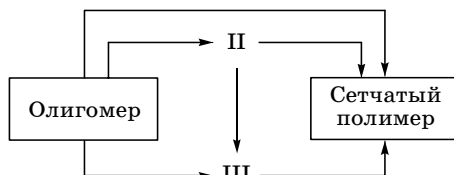
* Термин "растворимые полимеры" принят для обозначения несетчатых продуктов полимеризации полинеперedefельных соединений.

– полимеры III всегда более способны к полимеризации, чем полимеры II;

– как для полимеров II, так и для полимеров III полимеризационная способность увеличивается с ростом молекулярной функциональности олигомеров;

– чем позднее от начала полимеризации олигомеров растворимые полимеры выделены из пленок, тем ниже их полимеризационная способность.

Совокупность результатов по кинетике полимеризации ОЭА и их растворимых полимеров в пленках в условиях диффузии кислорода позволила предложить и обосновать следующую схему образования сетчатых полимеров [51]:



где II и III – растворимые полимеры типа II и III.

При этом основное направление превращений: олигомер → полимер II → полимер III → сетчатый полимер. В пользу такого заключения можно привести следующие данные:

– в пределах экспериментальной ошибки максимум на кривых накопления полимера II соответствует по времени наибольшей скорости накопления полимера III, а максимум на кривых накопления последнего – наибольшей скорости образования сетчатого полимера (рис. 2.17);

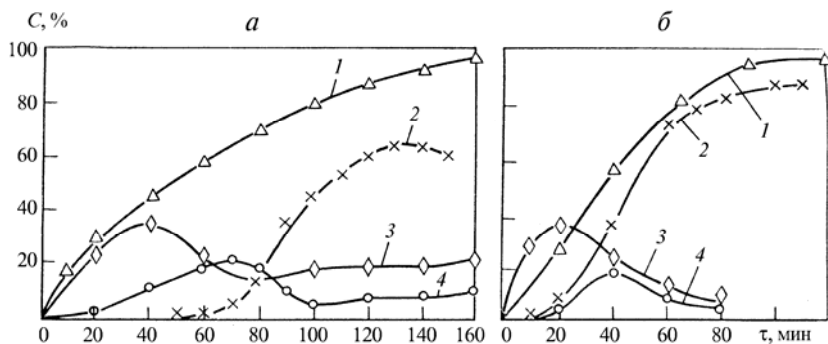


Рис. 2.17. Кинетические кривые полимеризации МЭА при 100 °С в пленках толщиной 35 (а) и 70 мкм (б):

1 – конверсия по двойным связям ($C_{\text{дв}}$); 2, 3, 4 – выход сетчатого полимера и растворимых полимеров II и III ($C_{\text{с}}$, C_{II} , C_{III})

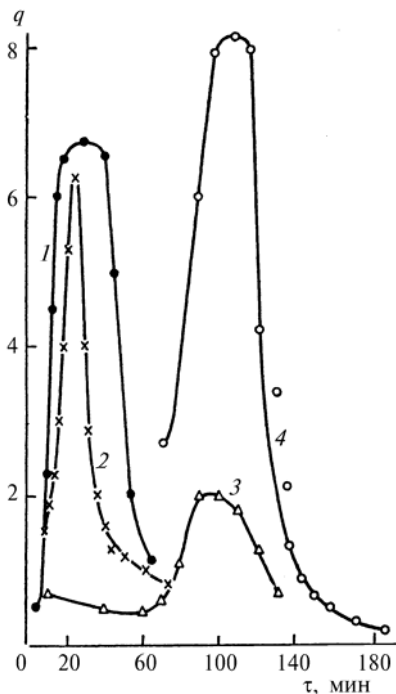


Рис. 2.18. Изменение параметра q при полимеризации МТПА (1, 3, 4) и МПА (2) в пленках разной толщины и при различных температурах:

1 – 80 °C, 80 мкм; 2 – 65 °C, 35 мкм; 3 – 65 °C, 80 мкм; 4 – 65 °C, 35 мкм

– в период автоускорения полимеризации происходит рост отношения $dC_{\text{пр}}/dC_{\text{дв}} = q$ (рис. 2.18). Это означает, что сетчатый полимер до определенной конверсии образуется в основном не из молекул исходного олигомера, а из все более крупных блоков полимеров III.

Какая-то часть полимеров III и сетчатого полимера, вероятно, все же образуется непосредственно из олигомера, как это следует из сопоставления скоростей накопления этих полимеров и расходования олигомера. Такое направление ТРП становится, по-видимому, преобладающим

на глубоких стадиях превращения, в исследованных случаях с $C_{\text{п}} > 50\text{--}60\%$.

Таким образом, основные кинетические особенности ТРП олигомеров винильного типа, таких как ОЭА, в пленках в условиях диффузии кислорода – ингибитора полимеризации, обусловлены ее послойным развитием и образованием сетчатых полимеров в основном из короткоцепных растворимых полинепредельных полимеров – промежуточных продуктов полимеризации олигомеров.

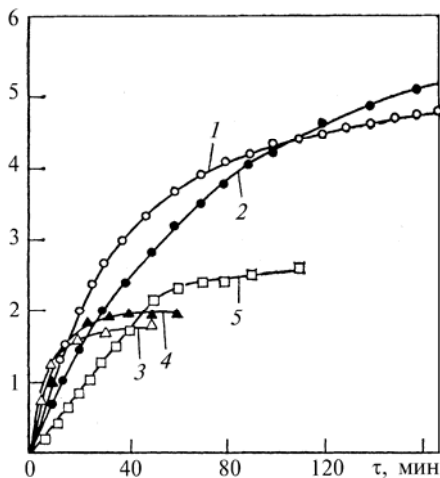
2.4.2. СОЕДИНЕНИЯ АЛЛИЛЬНОГО ТИПА

Кинетические особенности окислительной полимеризации соединений аллильного типа в пленках в условиях диффузии кислорода

Эти особенности изучены в основном на олигомерных простых эфирах аллилового спирта (ОАЭ) диаллил(*бис*-этиленгликоль)адипинате (АЭА) и тетрааллил(*бис*-триметилпропан)адипинате (АТА), которые имели идентичное строение олигомерного блока с такими олигоэфиракрилатами, как МЭА и МТПА. Это обстоятельство

Рис. 2.19. Кинетические кривые поглощения кислорода при полимеризации ОАЭ в пленках толщиной 35 мкм при $P_{O_2} = 21$ кПа: 1 и 2 – АЭА, 100 и 80 °С; 3, 4 и 5 – АТА, 100, 80 и 65 °С

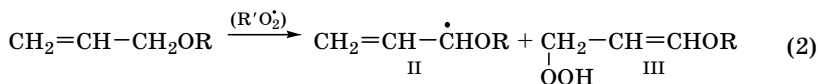
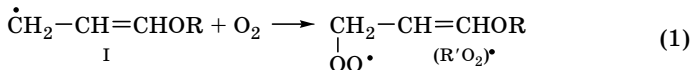
C_{O_2} , моль/л



позволило выявить кинетические закономерности окисления и окислительной полимеризации, общие для соединений аллильного и винильного типов, и дало возможность установить кинетические особенности ТРП олигомерных аллиловых эфиров с учетом различной реакционной способности соединений винильного и аллильного типов в реакциях радикального присоединения и радикального замещения. Эксперименты с ОАЭ в пленках проводились на циркуляционной волюмометрической установке [48] с той же окислительно-восстановительной системой, вводимой в такой же концентрации, как для ОЭА (разд. 2.4.1).

Кинетические кривые поглощения кислорода в пленках АЭА и АТА (рис. 2.19) представляют суммарно кинетику окисления и окислительной полимеризации ОАЭ, поскольку, судя по результатам эксперимента с мономерными эфирами аллилового спирта [52], окисление и окислительная полимеризация проходят как последовательные реакции.

В окислении аллилпропилового эфира и аллилацетата в интервале 35–70 °С до конверсии по поглощенному кислороду $C_{O_2} \leq 0,5$ % количество поглощенного кислорода с точностью 5 % соответствует количеству образовавшегося гидропероксида строения $HOOCCH_2-CH=CHOR$ (где R : C_3H_7- или $CH_3C(O)-$), установленного методами ПМР и ИКС. Окисление протекает как цепной свободно-радикальный процесс по α -метиленовому механизму [2, с. 134] со стадиями продолжения цепи



где R : C_3H_7- или $CH_3C(O)-$.

Образование неперекисного гидропероксида III – первичного продукта окисления, происходит путем гомолитического отщепления пероксидным радикалом водорода α -метиленовой группы молекулы аллилового эфира с изомеризацией свободного радикала II в радикал I с перемещением двойной связи и миграцией свободной валентности. При этом двойная связь неперекисного гидропероксида III, не затронутая окислением, активируется в результате π - p сопряжения π -электронов двойной связи с p -электронами эфирного кислорода.

При окислении мономерных аллиловых эфиров до больших конверсий ($C_{O_2} > 1-2\%$, блок, 50°C) образуются полимерные про-

дукты строения
$$\left(\text{--}\underset{\text{CH}_2\text{OON}}{\overset{\text{OR}}{\text{CH}}}\text{--}\text{OO--} \right)_n$$
 (где R: $\text{C}_3\text{H}_7\text{--}$ или $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{--}$),

установленного методами ПМР и ИКС. Это означает, что в окислительную полимеризацию по механизму, характерному для соединений винильного типа $\sim\text{M}^\bullet + \text{O}_2 \rightarrow \sim\text{MO}_2^\bullet$ (1), $\sim\text{MO}_2^\bullet + \text{M} \rightarrow \sim\text{MOOM}^\bullet$ (2) (где M: $\text{HOCH}_2\text{CH}=\text{CHOR}$) вступают именно неперекисные гидропероксиды III, а не непосредственно аллиловые эфиры.

Итак, взаимодействие с кислородом мономерных эфиров аллилового спирта на малых конверсиях происходит двухстадийно в последовательных реакциях сопряженного окисления и окислительной полимеризации.

Очевиден автокаталитический характер процесса взаимодействия ОАЭ с кислородом и его зависимость от условий и строения олигомеров (рис. 2.19–2.21). Влияние строения проявляется в том, что при прочих равных условиях с ростом молекулярной функциональности предельные конверсии $C_{O_2\text{пр}}$ падают. Вероятнее всего автокатализ обеспечивается как вырожденным разветвлением на гидропероксидах с участием наftenата кобальта, так и торможением квадратичного обрыва цепи на полипероксидных радикалах с развитием гель-эффекта.

Однако экспериментальные данные свидетельствуют, что специфика окисления и окислительной полимеризации ОАЭ не исчерпывается тривиальным развитием автокатализа. Установлена также существенная зависимость кинетики взаимодействия ОАЭ с кислородом, диффундирующим в пленку, от толщины пленки и парциального давления кислорода P_{O_2} в газовой фазе (рис. 2.20 и 2.21). Так же, как в окислительной полимеризации ОАЭ, степень автокатализа и предельные конверсии $C_{O_2\text{пр}}$ находятся в обратной зависимости от толщины пленки и увеличиваются

Рис. 2.20. Зависимость W_{O_2} от продолжительности полимеризации АТА в пленках различной толщины при $P_{O_2} = 21$ кПа:

1, 2 и 3 – 80 °С, 15, 35 и 70 мкм; 4, 5 и 6 – 65 °С, 15, 35 и 70 мкм

с ростом P_{O_2} . В ряде случаев наблюдаются совпадающие участки кинетических кривых для пленок различной толщины и при различных P_{O_2} , причем с увеличением P_{O_2} протяженность таких участков возрастает. Эти закономерности были интерпретированы в рамках *послойной модели окислительной полимеризации ОЭА* (разд. 2.4.1), что дает основание *распространить послойную модель на процесс окисления и окислительной полимеризации ОАЭ*.

$W_{O_2} \cdot 10^4$, моль/(л·с)

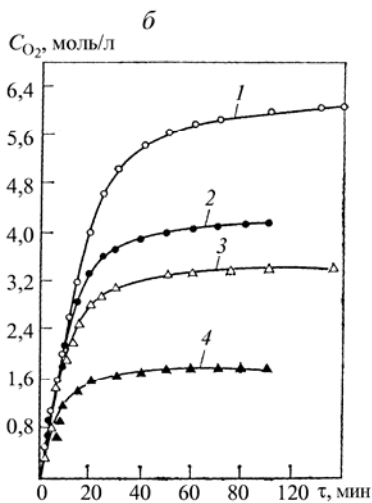
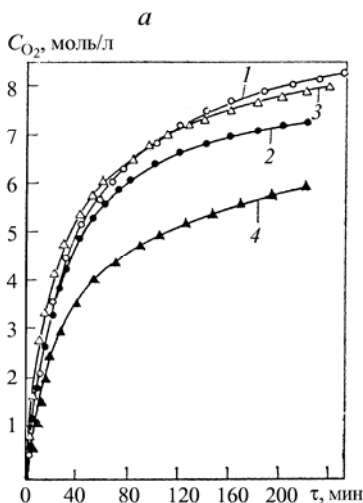
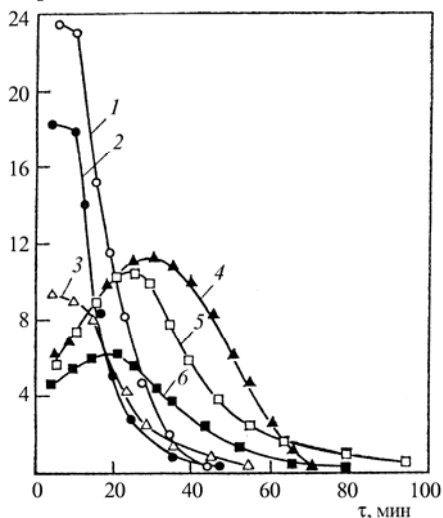


Рис. 2.21. Кинетические кривые поглощения кислорода при полимеризации АЭА при 100 °С (а) и АТА при 80 °С (б) при различном P_{O_2} :

а: 1, 2 – 15 мкм, 100 и 21 кПа; 3, 4 – 35 мкм, 100 и 21 кПа;

б: 1, 2 – 15 мкм, 100 и 21 кПа; 3, 4 – 35 мкм, 100 и 21 кПа

Кинетические особенности ТРП соединений аллильного типа в пленках в условиях диффузии кислорода

Эти особенности для олигомерных аллиловых эфиров и олигоэфиракрилатов резко различны. Для ОЭА кинетика ТРП зависит от параметров, контролирующих скорость диффузии кислорода в пленку, следующим образом: длительность индукционного периода τ падает с увеличением толщины пленки l и уменьшением парциального давления кислорода P_{O_2} , в то время как скорость образования W_{π} и максимальный выход сетчатого полимера $C_{\pi p}$ при этом растут (рис. 2.14 и 2.15). В отсутствие кислорода при прочих равных условиях полимеризация ОЭА проходит без индукционного периода ($\tau = 0$), с наибольшими W_{π} и $C_{\pi} \geq 95\%$ (рис. 2.15). Напротив, при полимеризации ОАЭ в пленках длительность индукционного периода растет с уменьшением P_{O_2} и увеличением l , а скорость образования и максимальный выход сетчатого полимера при этом падают (рис. 2.22). В отсутствие кислорода при прочих равных условиях полимеризация ОАЭ происходит с наименьшими W_{π} и C_{π} . Так, в пленках АТА при 80°C при переходе от полимеризации на воздухе к полимеризации в вакууме длительность индукционного периода возрастает от 20 до 35 мин, C_{π} падает от 85 до 20 % (кривые 3 и 3' на рис. 2.22, а); полимеризация в вакууме прекращается, когда еще около 70 % двойных связей остаются неизрасходованными (кривые 2 и 2' на рис. 2.22, б).

Вполне вероятно, что окисление ОАЭ диффундирующим в пленку кислородом с наработкой гидропероксидов и активацией

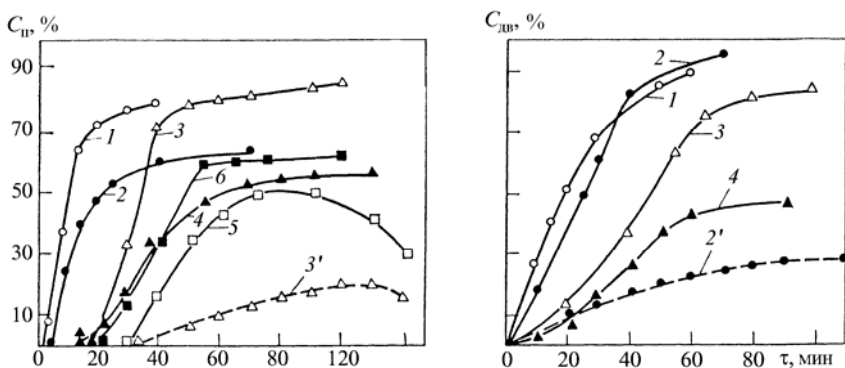


Рис. 2.22. Кинетические кривые образования сетчатого полимера (а) и расхождение двойных связей (б) в пленках ОАЭ на воздухе (—) и в вакууме (---):
а: 1, 2 – АТА, 100°C , 35 и 70 мкм; 3, 3' – АТА, 80°C , 35 и 70 мкм; 5, 6 – АЭА, 100°C , 35 и 70 мкм;
б: 1 – АЭА, 100°C , 35 мкм; 2, 2' – АТА, 80°C , 35 мкм; 3, 4 – АТА, 65°C , 35 и 70 мкм

при этом двойных связей является необходимым условием ТРП этих олигомеров. Действительно, указанные особенности ТРП в пленках ОАЭ не удалось интерпретировать в рамках послойной модели, не прибегая к такому предположению.

Основные положения послойной модели ТРП соединений аллильного типа сводятся к следующему. В момент времени t_1 с началом окисления олигомера возникает диффузионный поток кислорода из газовой фазы в пленку и устанавливается градиент $[O_2]$ с ростом послойно $[O_2]$ от подложки к поверхности пленки $[O_2]^{(1)} < [O_2]^{(2)} < [O_2]^{(3)} < \dots$, где 1, 2, 3 – номер слоя, считая от подложки. Изменение $[O_2]$ в i -м слое пленки определяется разностью скоростей расходования кислорода $W_{O_2}^i$ и его диффузии W_D^i в i -й слой. При достаточно большой толщине пленки l в слое, прилегающем к подложке, с самого начала окисления t_1 $W_D^{(1)}$ может оказаться много меньше $W_{O_2}^{(1)}$, где индекс 1 означает номер слоя. Тогда к моменту времени t_2 в этом слое накопятся гидропероксиды ГП в концентрации $[ГП]^{(1)}$ и останется кислород в концентрации $[O_2]^{(1)}$. Условием начала полимеризации, не ингибируемой O_2 , в любом слое является неравенство

$$[ГП]/[O_2] > ([ГП]/[O_2])_{кр} \quad (2.6)$$

которое следует из механизма окисления, окислительной полимеризации и полимеризации непредельных соединений в случае инициирования этих процессов гидропероксидами, генерируемыми при окислении [4]. В зависимости от условий окисления (температуры, P_{O_2} , скорости инициирования $W_{и}$, длины цепей окисления) к моменту времени t_2 в слое у подложки, куда нет диффузии кислорода, либо выполнится условие $[ГП]^{(1)}/[O_2]^{(1)} > ([ГП]/[O_2])_{кр}$ и начнется полимеризация, либо же в нем израсходуется практически весь кислород, не дав достаточного для инициирования полимеризации количества ГП. Тогда этот слой, в котором $[ГП]^{(1)}/[O_2]^{(1)} < ([ГП]/[O_2])_{кр}$ останется незаполимеризованным.

В этой ситуации, если толщина пленки достаточна, всегда найдется i -й слой, расположенный ближе к поверхности, куда кислород поступает вследствие диффузии со скоростью W_D^i , которая не намного больше скорости окисления $W_{O_2}^i$, так что $[ГП]$ обязательно достигает стационарной величины $[ГП]_{ст}$, когда скорость расходования кислорода максимальна и не зависит от $[O_2]$. В то же время скорость диффузии кислорода в этот слой будет непрерывно снижаться вследствие consistentных изменений в результате накопления полимерных продуктов окислительной полимеризации с соответствующим снижением $[O_2]$. При этом окислительная полимеризация наиболее достоверно происходит только

по сопряженным двойным связям, образовавшимся при гидропероксидном окислении ОАЭ, не затрагивая несопряженные двойные связи неокисленных молекул олигомеров. Следовательно, начиная с некоторого момента в i -м слое обязательно выполнится условие $[\text{ГП}]^i/[\text{O}_2]^i > ([\text{ГП}]/[\text{O}_2])_{\text{кр}}$ и пойдет полимеризация. В слое $(i + 1)$, лежащем над i -м слоем, несколько раньше, чем в i -м слое $[\text{ГП}]$ достигнет $[\text{ГП}]_{\text{ст}}$, но зато $[\text{O}_2]^{i+1} > [\text{O}_2]^i$ из-за $l_i > l_{i+1}$. В $(i + 1)$ -м слое консистентные изменения, необходимые для выполнения условия начала полимеризации, наступят на большей глубине окисления и окислительной полимеризации. Зона повышенной вязкости, распространяясь из i -го слоя вверх, будет уменьшать скорость диффузии кислорода, облегчая выполнение в $(i + 1)$ -м слое условия протекания полимеризации. Затем такая же ситуация повторится в $(i + 2)$ -м слое и поочередно во всех расположенных выше слоях, каждый из которых проходит последовательно через один и тот же ряд соответственных консистентных состояний, но на разных, все увеличивающихся конверсиях. Таким образом, зародившись в i -м слое фронт полимерных превращений будет распространяться вверх. Вниз этот фронт будет распространяться с очень быстрым затуханием, так как плотная пленка i -го слоя затрудняет доступ кислорода в расположенные ниже слои, где и так условие (2.6) не выполняется, $[\text{ГП}] < [\text{ГП}]_{\text{ст}}$, причем $[\text{ГП}]$ тем меньше, чем глубже находится слой. Незаполимеризовавшиеся нижележащие слои будут "замурованы", исключены из полимеризационного процесса.

Если же в слое, прилегающем к подложке, в момент времени t_2 будет выполняться условие $[\text{ГП}]^{(1)}/[\text{O}_2]^{(1)} > ([\text{ГП}]/[\text{O}_2])_{\text{кр}}$, то оно по механизму, описанному выше, будет последовательно выполняться во втором, третьем и в каждом из лежащих выше слоев пленки, но на все больших конверсиях. Фронт полимерных (консистентных) превращений будет распространяться от слоя у подложки, как от i -го слоя к поверхности пленки, и в ней не останется незаполимеризованных ("замурованных") слоев.

Следовательно, для каждого определенных условий, от которых зависят $[\text{ГП}]$ и $[\text{O}_2]$: температуры, величин P_{O_2} , D_{O_2} , $W_{\text{и}}$, длины цепи окисления, — существует критическая толщина пленки $l_{\text{кр}}$, которая характеризуется тем, что в пленках с $l < l_{\text{кр}}$ полимеризация, не ингибированная кислородом, не будет идти вовсе, а в пленках с $l > l_{\text{кр}}$ будет идти лишь частично на глубину, примерно равную $l_{\text{кр}}$, считая от поверхности пленки. В пленках толщиной $l > l_{\text{кр}}$ такие параметры ТРП, как $1/\tau$, $W_{\text{п}}$, $C_{\text{пр}}$, окажутся в прямой зависимости от парциального давления кислорода P_{O_2} над пленкой и ее толщины, которые контролируют в конечном счете $[\text{O}_2]$ и $[\text{ГП}]$ в каждом слое пленки.

Таблица 2.10

Изменение характеристик пленок *цис*-олигобутадиена по толщине

Показатели	Верхний слой	Нижний слой
Содержание сетчатого полимера, %	25,7	0,0
Содержание двойных связей, %	59,2	90,0
Пероксидное число, г I ₂ /100 г	15,6	3,8
Кислотное число, мг КОН/г	33,2	1,5
Содержание кислорода, %	7,01	2,07

Примечание. Общая толщина пленки 70 мкм, толщина верхнего и нижнего слоев по 15 мкм, температура полимеризации 20 °С, время экспозиции 4 ч.

Действительно, в пленках ОАЭ толщиной 35–70 мкм в условиях диффузии кислорода длительность индукционного периода τ сокращается, а скорость W_n и предельная конверсия сетчатого полимера $C_{пр}$ увеличиваются с ростом P_{O_2} и уменьшением толщины пленки (рис. 2.22). При равном удалении от поверхности i -го слоя, в котором зарождается полимеризация, для двух пленок с разными толщинами часть пленки, отсеченной этим слоем от доступа кислорода, больше в более толстой пленке. Это приводит к уменьшению измеряемых интегральных, усредненных по объему пленки величин W_n и $C_{пр}$, ибо в "замурованных" слоях условие (2.6) не выполняется и полимеризация не происходит. По своему воздействию на кинетику ТРП уменьшение P_{O_2} эквивалентно увеличению толщины пленки. Незаполимеризованные слои пленки, "замурованные" у подложки, предсказанные послойной моделью ТРП, удалось идентифицировать в полимеризации *цис*-олигобутадиена – олигомера алильного типа (табл. 2.10).

Получены также экспериментальные данные, указывающие на существование пленок толщиной $l < l_{кр}$, в которых полимеризация ОАЭ, не ингибированная кислородом, не протекает совсем. Так, для АЭА при 100 °С, $W_n = 2 \cdot 10^{-5}$ моль/(л · с), $P_{O_2} = 21$ кПа (на воздухе) в пленках толщиной 15 мкм сетчатый полимер не образуется вовсе несмотря на то, что прореагировало более 95 % двойных связей. Вероятно, для этого олигомера в указанных условиях $l_{кр} > 15$ мкм.

Такое предположение можно обосновать следующим образом. При полимеризации в пленках в условиях диффузии кислорода число сшивок в единице объема пленки определяется соотношением скоростей конкурирующих реакций полимеризации $\sim M^* + M \rightarrow \sim MM^*$ (3) с образованием одной сшивки на каждую прореагировавшую двойную связь и окислительной полимериза-

ции $\sim M^{\bullet} + O_2 \xrightarrow{k_1} \sim MO_2^{\bullet} (1)$ и $\sim MO_2^{\bullet} + M \xrightarrow{k_2} \sim MOOM^{\bullet} (2)$ с числом сшивок меньше, чем одна на каждую прореагировавшую двойную связь из-за деструктивных превращений по связям $-COOC-$. В идентичных условиях по температуре, толщине пленок и P_{O_2} полимеризация АЭА протекает с гораздо бóльшим вкладом реакций (1) и (2) по сравнению с полимеризацией МЭА (рис. 2.23 и 2.16) и, соответственно, пленки АЭА содержат значительно меньше сетчатого полимера, чем пленки МЭА (табл. 2.9). Полимеры верхних слоев пленок ОАЭ и ОЭА, судя по уменьшенному по сравнению с нижними слоями содержанию сетчатого полимера (табл. 2.9), более всего подвергаются окислительной деструкции. Вероятно, в верхних слоях пленок олигомеров винильного и аллильного типов толщиной $l > l_{кр}$ сетчатый полимер образуется в основном в результате окислительной полимеризации. В пределе при $l < l_{кр}$ в условиях, когда полимеризационный процесс представлен только окислительной полимеризацией, а окислительная деструкция развита существенно, сетчатый полимер не образуется вовсе во всех слоях пленки АЭА.

Однако специфика ТРП в пленках ОАЭ в условиях диффузии кислорода не исчерпывается послойным развитием процесса. Установлено, что значительная часть сетчатых полимеров образуется не непосредственно при полимеризации олигомеров, а из короткоцепных растворимых полинепределельных полимеров, которые являются промежуточными продуктами процесса ТРП. Растворимые полимеры образуются в ходе полимеризации ОАЭ как основной продукт до начала ТРП (в ее индукционный период τ) и как часть золь-фракции после достижения точки геля. Окислительная полимеризация по двойным связям, активированным π - p сопряжением, в условиях сильно развитой передачи цепи на олигомер по α -метиленовым группам неизбежно приводит к весьма

короткоцепным полимерам, степень полимеризации \bar{P}_n которых несколько возрастет (в среднем до $\bar{P}_n \approx 10$) за счет гомополимеризации. Образование именно короткоцепных полимеров повышает их стационарную концентрацию

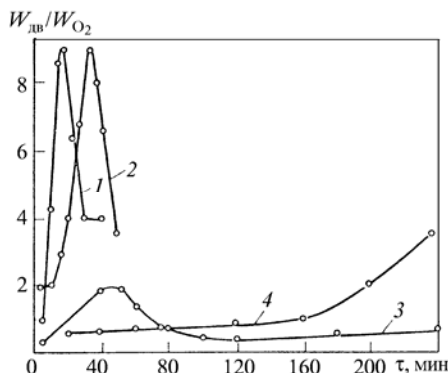


Рис. 2.23. Изменение отношения $W_{либ}/W_{O_2}$ при полимеризации ОАЭ: 1 — АТА, 100 °С, 70 мкм; 2 — АТА, 80 °С, 70 мкм; 3 — АЭА, 100 °С, 15 мкм; 4 — АЭА, 80 °С, 35 мкм

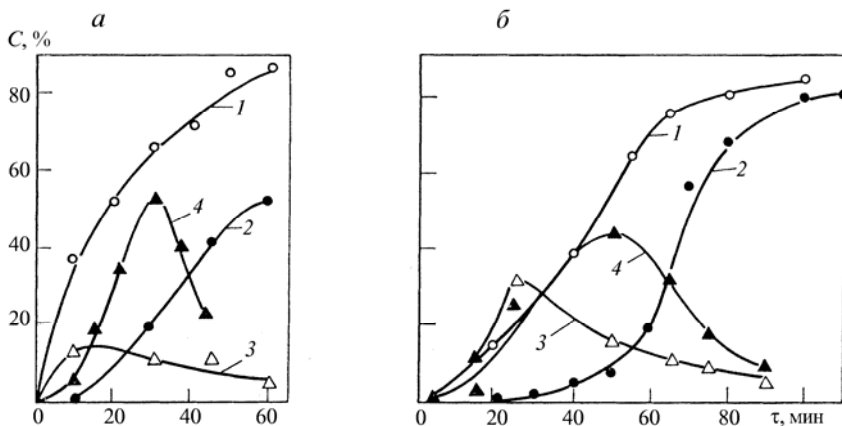


Рис. 2.24. Кинетические кривые полимеризации АЭА при 100 °С (а) и АТА при 65 °С (б) в пленках толщиной 35 мкм:

1 – конверсия по двойным связям ($C_{дв}$); 2, 3, 4 – выход сетчатого полимера и растворимых полимеров II и III (C_{II} , C_{III} , C_{III})

и сдвигает начало гелеобразования в область больших конверсий ($C_{дв} = 20-50 \%$, $\tau = 20-30$ мин, рис. 2.22 и 2.24).

По совокупности свойств [2, с. 120] растворимые полимеры ОАЭ представляют собой непереломные соединения со степенью полимеризации $\bar{P}_n = 2-8$ (низкомолекулярная фракция, обозначенная как полимеры II) и $\bar{P}_n > 8$ (более высокомолекулярная фракция – полимеры III). По результатам ПМР соотношение звеньев $\sim\text{МООМ}\sim$ и $\sim\text{ММ}\sim$ в цепях растворимых полимеров АЭА и АТА находится в пределах от 4 : 1 до 3 : 1, что указывает на протекание в принятых условиях ($t = 65-100$ °С, $P_{O_2} = 21$ кПа, $l = 35-70$ мкм) наряду с окислительной полимеризацией также гомополимеризации.

Полимеризационную способность растворимых полимеров в пленках изучали в условиях, принятых для исходных олигомеров [2, с. 124; 53]. Полученные результаты можно резюмировать следующим образом:

- полимеризационная способность, о которой судили по скорости образования и предельному выходу сетчатых полимеров, всегда больше для полимера III по сравнению с полимером II;
- с увеличением молекулярной функциональности олигомера полимеризационная способность полимеров II и III возрастает;
- полимеризационная способность растворимых полимеров тем ниже, чем позже от начала полимеризации олигомеров они выделены из пленок.

Совокупность результатов по кинетике полимеризации ОАЭ и их растворимых полимеров в пленках в условиях диффузии кислорода позволяет считать основным следующее направление полимеризационных превращений: олигомер \rightarrow полимер II \rightarrow полимер III \rightarrow сетчатый полимер. В пользу такого заключения можно привести следующие данные:

- в пределах экспериментальной ошибки максимум на кривых накопления полимера II соответствует по времени наибольшей скорости накопления полимера III, а максимум на кривых накопления последнего – наибольшей скорости образования сетчатого полимера (рис. 2.24);

- в период автоускорения полимеризации растет выход полимера на каждую прореагировавшую двойную связь $q = dC_{\text{п}}/dC_{\text{дв}}$ (рис. 2.25). Это означает, что сетчатый полимер до определенной конверсии образуется в основном не из молекул исходного олигомера, а из все более крупных блоков полимера III.

Какая-то часть полимера III и сетчатого полимера, вероятно, все же образуется непосредственно из олигомера при глубоких конверсиях с $C_{\text{п}} \geq 50\%$. В целом, к образованию сетчатых полимеров ОАЭ применима схема, предложенная ранее для полимеризации ОЭА (разд. 2.4.1).

Таким образом, основные кинетические особенности ТРП олигомерных простых аллиловых эфиров в пленках в условиях диффузии кислорода обусловлены ее послойным развитием и образованием сетчатых полимеров в основном из короткоцепных растворимых полинепредельных полимеров – промежуточных продуктов полимеризации полинепредельных олигомеров. При этом механизм послойного развития ТРП и причины образования растворимых полимеров для ОАЭ и ОЭА как для соединений аллильного и винильного типов совершенно различны (см. разд. 2.4.1 и 2.4.2).

Принципиально различна также роль кислорода, диффундирующего в пленку, в ТРП соединений винильного и аллильного типов. Для ОАЭ и других соединений аллильного типа с двойны-

ми связями, малоактивными в реакциях радикального присоединения, и сильно развитой реакцией передачи цепи на олигомер, окисление является необходимым условием развития ТРП.

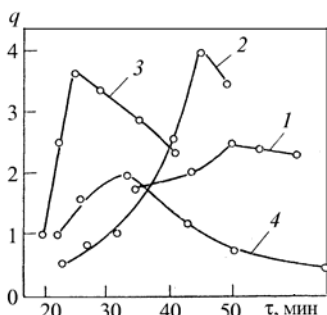


Рис. 2.25. Изменение параметра q при полимеризации АЭА (1, 2) и АТА (3, 4) в пленках разной толщины и при различных температурах:

1 и 2 – 100 °C, 35 и 70 мкм; 3 и 4 – 80 °C, 15 и 35 мкм

Окислительная полимеризация и полимеризация, ответственные за ТРП, инициируются, вероятнее всего, в основном гидропероксидами, которые образуются при окислении ОАЭ диффундирующим в пленку кислородом. Напротив, в ТРП соединений винильного типа, в том числе и ОЭА, с двойными связями, высоко реакционноспособными в реакциях радикального присоединения, диффундирующий в пленку кислород прежде всего – ингибитор, а окисление ОЭА – лишь неизбежный побочный процесс.

2.5. ТРЕХМЕРНАЯ РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ КАК ИНСТРУМЕНТ МАКРОМОЛЕКУЛЯРНОГО ДИЗАЙНА СЕТЧАТЫХ ПОЛИМЕРОВ

По существу, конечной целью любого кинетического или структурно-физического исследования в области науки о полимерах является получение базовых данных для макромолекулярного дизайна, включающих кинетические закономерности, механизм процесса образования макромолекул и закономерности формирования надмолекулярных структур, контролирующих свойства полимерных тел (материалов). В случае линейных (не сшитых) макромолекул на конечную структуру полимерных тел влияют и параметры полимеризационного процесса, контролирующие молекулярно-массовые характеристики макромолекул, и условия процесса формирования надмолекулярных структур, которые включают целевое технологическое воздействие: термическое, механическое (прессование, каландрование, вальцевание и т. д.), введение модифицирующих добавок и пр. В случае сетчатых (сшитых) и особенно густосетчатых полимеров параметры полимеризационного процесса влияют на формирование полимерных тел, а следовательно, и на конечные свойства полимеров решающим образом, поскольку возможности специального технологического воздействия на них резко ограничены из-за неплавкости, нерастворимости и слабо выраженной релаксационной способности густосетчатых полимеров.

Макромолекулярный дизайн сетчатых полимеров – продуктов ТРП, осуществляется на основе результатов фундаментальных исследований, позволивших установить специфику кинетических закономерностей и механизма ТРП, главная особенность которого – микрогетерогенность (см. соответственно главы 1 и 2). Чтобы использовать эти результаты как эффективный инструмент макромолекулярного дизайна, их необходимо трансформировать в математическую (компьютерную) модель ТРП. Имеющиеся модели ТРП можно разделить на два типа: микрогетерогенная модель и гомогенные модели.

Микрогетерогенная модель, базирующаяся на кинетической трактовке упрощенных представлений о микрогетерогенном механизме ТРП, была разработана в конце 1970-х – начале 1980-х гг. [3]. Аннотировано она сводится к следующему. Частицы микрогеля, работающие в режиме автономных микрореакторов, аппроксимируют сферами усредненного радиуса r . Предполагается, что полимеризационный процесс локализован в периферийном слое такой сферы (толщиной h , не изменяющейся с повышением конверсии) (рис. 1.8). Расчетные оценки показали, что число микрореакторов в ходе превращения остается практически постоянным, так что рост конверсии происходит за счет увеличения r . По достижении такого значения r , при котором сферы начинают соприкасаться друг с другом, их рыхлые периферийные слои, играющие роль эффективных реакторов, частично перекрываются, а сердцевины, состоящие из густосетчатого полимера с предельной конверсией и поэтому не способные к взаимному проникновению, упаковываются в виде тетрагональной или (что менее вероятно) гексагональной структуры. Местом локализации процесса полимеризации (зоной реакции) на этой стадии служат полости структуры, собранной из сфер (точнее, внутренний приповерхностный слой этих полостей толщиной h). При достаточно большой конверсии предполагается сферическая форма этих полостей (со средним радиусом r) (рис. 1.8). Очевидно, что в ходе дальнейшего превращения r уменьшается. В рамках такой модели (перколяционная модель) константы скоростей всех элементарных актов (иницирование, рост, обрыв) не меняются с изменением конверсии, так как в ходе полимеризационного превращения условия в зоне реакции (в рыхлых приповерхностных слоях над плотным густосетчатым полимером) остаются неизменными, меняется лишь суммарный объем реакционной зоны: сначала увеличивается (до момента соприкосновения сфер), а затем уменьшается. Соответственно, суммарная (экспериментально наблюдаемая) приведенная скорость полимеризации $W/[M]$ сначала возрастает (стадия автоускорения), а затем уменьшается (автоторможение). Обе стадии в этом случае можно описать простыми математическими выражениями:

автоускорение:

$$W = W_0 \left(1 - \frac{C}{C_{\text{пр}}} \right) + W_r (4\pi N)^{1/3} h \left(\frac{3C}{C_{\text{пр}}} \right)^{2/3} \quad (2.7)$$

где W_0 и W_r – скорости полимеризации в исходной реакционной среде и в сферических слоях толщиной h ; C – текущая конверсия; $C_{\text{пр}}$ – предельная конверсия; N – концентрация сферических микрореакторов (частиц микрогеля, зерен);

автоторможение:

$$W = W_0 \left(1 - \frac{C}{C_{\text{пр}}} \right) + W_r (4\pi N)^{1/3} \hbar 3^{2/3} \left(1 - \frac{C}{C_{\text{пр}}} \right)^{2/3} \quad (2.8)$$

Промежуток между автоускорением и автоторможением нельзя описать такими простыми соотношениями.

Число микрореакторов (частиц микрогеля), образующихся в реакционной системе, достигает постоянного значения $N_{\text{пр}}$ уже на ранних стадиях ТРП (при $C < 1\%$), оно зависит как от кинетических параметров, так и от условий реакции.

В отсутствие ингибирующих добавок

$$N_{\text{пр}} = \frac{W_{\text{и}} k_t}{(f-1)k_p^2[M]_0} \quad (2.9)$$

где $W_{\text{и}}$ – скорость инициирования; f – функциональность мономера; $[M]_0$ – исходная концентрация мономера.

В присутствии ингибитора X величина $N_{\text{пр}}$ дается уравнением 2.2:

$$N_{\text{пр}} = \frac{(k_x[X])^2}{(f-1)k_p^2[M]_0} \quad (2.2)$$

где k_x – константа скорости акцептирования радикалов-носителей цепи.

Уравнения (2.2, 2.7–2.9) показывают, как можно управлять кинетикой ТРП и морфологией образующихся густосетчатых полимеров. Например, увеличивая $W_{\text{и}}$ или(и) вводя добавки ингибитора X, можно трансформировать крупнозернистую структуру в мелкозернистую. Достоинство данной модели заключается в том, что в ней учитывается микрогетерогенный характер ТРП.

Гомогенные математические (компьютерные) модели оперируют более сложными формулами [61–66]. Полагают, что элементарные акты ТРП (инициирование, рост и обрыв цепей) протекают в условиях диффузионного контроля. Поэтому эффективные величины их констант скоростей определенным образом зависят от конверсии и изменяются в ходе полимеризации. Вид функции $k = f(C)$ зависит от выбора конкретной физической модели диффузионного контроля элементарных актов: либо по Смолуховскому, либо в рамках теории свободного объема, либо же с привлечением представлений о "реакционной" диффузии. При этом некоторые из физических констант остаются неопределенными и в дальнейшем при сопоставлении результатов расчетов с экспериментальными данными играют роль подгоночных параметров. С прикладных позиций такая полуэмпирическая

теория имеет определенные достоинства: полученные формулы пригодны для прогнозирования дизайна макромолекул, но из-за эмпирического характера параметров лишь в ограниченных условиях. Наиболее развита модель [64], в которой выражения для констант скоростей элементарных стадий получены в следующем виде:

$$k_p = \frac{k_{p0}}{1 + \exp[A_p(1/v - 1/v_{cp})]} \quad (2.10)$$

$$k_o = \frac{k_{p0}}{1 + \{R_d k_p [M] / k_{t0} + \exp[-A_t(1/v - 1/v_{cp})]\}^{-1}} \quad (2.11)$$

Здесь k_{p0} – истинная кинетическая константа роста, т. е. значение k_p в отсутствие диффузионного контроля; A – параметр, определяющий, насколько быстро диффузионно-контролируемая кинетическая константа уменьшается с ростом диффузионных затруднений; v – средний парциальный свободный объем системы; v_{cp} – критический свободный объем для реакции роста цепи, определяемый как значение, при котором $k_p = (1/2)k_{p0}$; $R_d k_p [M]$ – член, представляющий вклад механизма "реакционной диффузии"; $[M]$ – мгновенная концентрация двойных связей и R_d – параметр, характеризующий "реакционную диффузию".

Чтобы вычислить парциальный свободный объем при данной конверсии, необходимо знать шесть характеристик материала: плотности мономера и полимера (ρ_m и ρ_n), их температуры стеклования (T_{gm} и T_{gn}) и разности коэффициентов расширения в высокоэластическом и стеклообразном состояниях (α_m и α_n). Параметр R_d определяют [56] по результатам нестационарных экспериментов (пост-эффект) как

$$R_d = \frac{k_t}{k_p [M]} \quad (2.12)$$

Такой подход не учитывает в явном виде микрогетерогенность реакционной среды и мало чем отличается от известных теорий гель-эффекта, разработанных для случая линейной полимеризации обычных (монофункциональных) винильных мономеров в высоковязких средах [10]. Тривиальные кинетические закономерности ТРП (автокатализ на ранних стадиях, автоторможение при высоких конверсиях, вид зависимости $W/[M]$ от скорости иницирования при фиксированных значениях C), а также результаты нестационарно-кинетических измерений "элементарных" (а на самом деле эффективных) констант скоростей роста и обрыва цепей удовлетворительно согласуются с результатами, которые получены с использованием моделей, базирующихся на зависимости диффузионно-контролируемых констант

скоростей от состояния реакционной среды, определяемой конверсией.

Однако при ТРП имеют место нетривиальные процессы и явления (детально описанные и проанализированные в монографиях [3, 5], а также представленные в главах 1 и 2), интерпретация которых на основе гомогенных моделей с константами $k = f(C)$ не представляется возможной. Поэтому была разработана микрогетерогенная модель ТРП.

Очевидно, что обе модели, и гомогенная и микрогетерогенная, являются предельными случаями ТРП. В действительности микрогетерогенность ТРП наиболее выражена для олигомеров с короткими и(или) жесткими олигомерными блоками при полимеризации с низкими (не выше 10^{-7} моль \cdot л $^{-1}$ \cdot с $^{-1}$) скоростями инициирования. Для олигомеров с длинными и(или) гибкими олигомерными блоками или при полимеризации с очень высокими скоростями инициирования (выше 10^{-6} – 10^{-5} моль \cdot л $^{-1}$ \cdot с $^{-1}$) микрогетерогенность становится менее выраженной. В последнее время при проведении ТРП в режиме "живых" цепей при сополимеризации с соответствующим образом выбранными сомономерами, а также при полимеризации в режиме формирования очень коротких цепей (ингибирование, передача цепи, каталитическая передача цепи) удалось настолько минимизировать источники возникновения микрогетерогенности, что в этих случаях вполне применима гомогенная модель радикальной полимеризации.

Особо следует отметить, что значительные усилия исследователей сосредоточены на проблемах компьютерного моделирования ТРП [60–66]. Быстрое развитие этого направления важно для расширения возможностей макромолекулярного дизайна сетчатых полимеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Берлин А. А., Кефели Т. Я., Королев Г. В. Полиэфиракрилаты. М.: Наука, 1967.
2. Могилевич М. М. Окислительная полимеризация в процессах пленкообразования. Л.: Химия, 1977.
3. Берлин А. А., Королев Г. В., Кефели Т. Я., Сивергин Ю. М. Акриловые олигомеры и материалы на их основе. М.: Химия, 1983.
4. Могилевич М. М., Плисс Е. М. Окисление и окислительная полимеризация непредельных соединений. М.: Химия, 1990.
5. Королев Г. В., Могилевич М. М., Голиков И. В. Сетчатые полиакрилаты: микрогетерогенные структуры, физические сетки, деформационно-прочностные свойства. М.: Химия, 1995.

6. Королев Г. В., Махонина Л. И., Берлин А. А. // Высокомолек. соед. 1961. Т. 3, № 1. С. 198.
7. Kefeli T. Ya., Korolev G. V., Filippovskaja Yu. M. // J. Polymer Sci. 1961. V. 52, № 1. P. 169.
8. Королев Г. В., Ильин А. А., Могилевич М. М. и др. // ЖОХ. 2003. Т. 73. Вып. 3. С. 360.
9. Баграсарьян Х. С. Теория радикальной полимеризации. М.: Наука, 1966.
10. Гладышев Г. П., Попов В. А. Радикальная полимеризация при глубоких степенях превращения. М.: Наука, 1974.
11. Творогов Н. Н. Автореф. дис. канд. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР. 1967.
12. Платэ Н. А., Пономаренко А. Г. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16, № 12. С. 2635.
13. Липатов Ю. С., Нестеров А. С., Гриценко Т. М., Веселовский Р. А. Справочник по химии полимеров. Киев: Наукова думка, 1971.
14. Берлин А. А., Самарин Е. Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1969. Т. 9, № 7. С. 530.
15. Берлин А. А., Творогов Н. Н., Королев Г. В. // Докл. АН СССР. 1966. Т. 170, № 5. С. 1073.
16. Берлин А. А., Творогов Н. Н., Королев Г. В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1966. Т. 1. С. 193
17. Могилевич М. М., Суханов Г. А., Королев Г. В. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17, № 11. С. 2487.
18. Семенов Н. Н. // Химия и технология полимеров. 1960. № 7–8. С. 196
19. Королев Г. В., Перепелицина Е. О. // Докл. АН РФ. 2000. Т. 371, № 4. С. 488.
20. Королев Г. В., Перепелицина Е. О. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43, № 5. С. 774.
21. Королев Г. В., Ильин А. А., Могилевич М. М. и др. // Изв. вузов. Сер. химия и хим. технология. 2002. Т. 45. Вып. 2. С. 33.
22. Королев Г. В., Ильин А. А., Соловьев Н. Е., Могилевич М. М. и др. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43, № 10. С. 1822.
23. Королев Г. В., Ильин А. А., Соловьев Н. Е., Могилевич М. М. и др. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44, № 11. С. 1947.
24. Королев Г. В., Ильин А. А., Могилевич М. М. и др. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45, № 6. С. 883.
25. Семенов Н. Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М.: Изд-во АН СССР, 1958.
26. Платэ Н. А., Шибаев В. П. Гребнеобразные полимеры и жидкие кристаллы. М.: Химия, 1980.
27. Королев Г. В., Могилевич М. М., Ильин А. А. Ассоциация жидких органических соединений. М.: Мир, 2002.
28. Экспериментальные методы химии растворов: Спектроскопия и калориметрия. М.: Наука, 1995.
29. Экспериментальные методы химии растворов. М.: Наука, 1997.

30. Буркет У., Эллингджер Н. Молекулярная механика. М.: Мир, 1986.
31. Хеерман Д. В. Методы компьютерного эксперимента в теоретической физике. М.: Наука, 1990.
32. Салем Л. Электроны в химических реакциях. М.: Мир, 1985.
33. Минкин В. И., Симкин В. Я., Миняев Р. М. Квантовая химия органических соединений. Механизмы реакций. М.: Химия, 1986.
34. Дуров В. А. В кн. Концентрированные и насыщенные растворы. М.: Наука, 2002. С. 170.
35. Каргин В. А., Кабанов В. А., Паписов И. М., Зубов В. П. // Докл. АН СССР. 1961. Т. 141, № 2. С. 389.
36. Паписов И. М., Кабанов В. А., Каргин В. А. // Высокомолек. соед. 1965. Т. 7, № 10. С. 1779.
37. Кабанов В. А., Паписов И. М., Гвоздецкий А. Н., Каргин В. А. // Высокомолек. соед. 1965. Т. 7, № 10. С. 1787.
38. Королев Г. В., Смирнов Б. Р., Жильцова Л. А. и др. // Высокомолек. соед. А. 1967. Т. 9, № 1. С. 9.
39. Денисов Е. Т., Азатян В. В. Ингибирование цепных реакций. Черноголовка. 1997.
40. Королев Г. В. Успехи химии. 2003, Т. 72, № 3. С. 222.
41. Денисов Е. Т. Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций. М.: Наука, 1971.
42. Королев Г. В. Автореф. дис. д-ра хим. наук. М.: ИХФ АН СССР. 1965.
43. Голиков И. В., Васильев Д. К., Могилевич М. М. // Изв. вузов. Сер. химия и хим. технол. 1990. Т. 33, № 11. С. 94.
44. Липатов Ю. С. Межфазные явления в полимерах. Киев: Наукова думка, 1980.
45. Васильев Д. К., Голиков И. В., Могилевич М. М. и др. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29, № 8. С. 563.
46. Могилевич М. М. // Успехи химии. 1979. Т. 48, № 2. С. 362.
47. Могилевич М. М., Суханов Г. А., Королев Г. В. и др. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17, № 11. С. 2390.
48. Могилевич М. М., Суханов Г. А. // Лакокрасочные материалы и их применение. 1973, № 2. С. 53.
49. Могилевич М. М., Суханова Н. А., Яблонский О. М. и др. // Изв. вузов. Сер. химия и хим. технология. 1973. Т. 16. Вып. 12. С. 1898.
50. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и массопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1966.
51. Могилевич М. М., Суханова Н. А., Королев Г. В. // Высокомолек. соед. А. 1973. Т. 15, № 7. С. 1478.
52. Могилевич М. М., Сухов В. Д., Яблонский О. П. и др. // ДАН СССР. 1977. Т. 232, № 6. С. 1355.
53. Могилевич М. М., Краснобаева В. С. // Изв. вузов. Сер. химия и хим. технология. 1976. Вып. 1. С. 105.
54. Васильев Д. К., Бельговский И. М., Могилевич М. М. и др. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31, № 6. С. 1233.

55. Брок Т., Гротеклаус М., Мишке П. Европейское руководство по лакокрасочным материалам и покрытиям. М.: Пейнт-Медиа, 2004.
56. Yong J. S., Bowman C. N. // *Macromolecules*. 1999. V. 32, № 19. P. 6070.
57. Hsieh K. H. // *J. Appl. Polym. Science*. 2005. V. 91, № 5. P. 3162.
58. Horigome K., Ebek K., Kuroda S. // *J. Appl. Polym. Science*. 2004. V. 93, № 6. P. 2889.
59. Li-F., An S-Z., Li D-X., Jiao // *Polym. Adv. Techol.* 1999. V. 10, № 9. P. 525.
60. Decker C. // *Polym. International*. 1998. V. 45, № 2. P. 133.
61. Tobita H. // *Macromol. Theory Simul.* 1998. V. 7, № 2. P. 225.
62. Wen M., McCormick A. V. // *Macromolecules*. 2000. V. 33, № 25. P. 9247.
63. Okay O. // *Polymer*. 1999. V. 40, № 14. P. 4117.
64. Goodner M. D., Bowman C. N. // *Macromolecules*. 1999. V. 32, № 20. P. 6552.
65. Elliot I. E., Bowman C. N. // *Macromolecules*. 1999. V. 32, № 25. P. 8621.
66. Platkowski K., Reichert K.-H. // *Polymer*. 1999. V. 40, № 4. P. 1057.

ТРЕХМЕРНАЯ РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ В РЕЖИМЕ "ЖИВЫХ" ЦЕПЕЙ

"Живая" радикальная полимеризация, "живые" цепи в радикальной полимеризации, а более точно радикальная полимеризация в режиме "живых" цепей – новое быстро развивающееся направление в области радикальной полимеризации, возникшее в начале 1990-х гг.* благодаря открытию в предшествующее десятилетие новых элементарных актов полимеризационного процесса с участием радикалов-носителей полимерных цепей $\sim R^\bullet$: обратимого присоединения $\sim R^\bullet$ к стабильным свободным радикалам или к некоторым металлокомплексам. О большом научном и прикладном значении и перспективности этого нового направления свидетельствует появление ежегодно не менее 100 публикаций, посвященных "живым" радикальным цепям. Естественно, в настоящей главе рассмотрены лишь ключевые работы, относящиеся к "живым" цепям в линейной радикальной полимеризации, с исчерпывающей полнотой представлены публикации по трехмерной радикальной полимеризации в режиме "живых" цепей, особое внимание уделено трехмерной радикальной полимеризации в режиме "живых" цепей как инструменту макромолекулярного дизайна сетчатых полимеров.

3.1. РЕЖИМ "ЖИВЫХ" ЦЕПЕЙ В РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Понятие живые** полимерные цепи было введено М. Шварцем в середине 1950-х гг. при изучении анионной полимеризации [2]. Поскольку полимерные анионы $\sim R^-$ не способны к реакции квадратичного обрыва цепи, то в отсутствие реакционноспособных примесей П, обрывающих цепи линейно $\sim R^- + П \rightarrow$ гибель, анионная полимеризация протекает как безобрывная. Полимерные анионы остаются живыми не только в ходе полимеризационного процесса, но и после его окончания: полимеризация возобновля-

* История открытия "живой" радикальной полимеризации и этапы ее развития представлены в обзоре [1].

Здесь и далее для простоты записи кавычки в слове "живая" будут опущены за исключением заголовков разделов.

ется после добавления свежей порции того же или любого другого мономера, способного к анионной полимеризации на тех же центрах $\sim R^-$. То есть время жизни живых полимерных цепей τ превышает время полного полимеризационного превращения t ($\tau > t$).

Другая замечательная особенность анионной полимеризации в режиме живых цепей – молекулярно-массовое распределение образующегося полимера практически достигает монодисперсного уровня (параметр полидисперсности $M_w/M_n \rightarrow 1,0$). Стадия зарождения полимерных цепей в анионной полимеризации протекает быстро за время τ_n , которое значительно меньше, чем время полного полимеризационного превращения t . Условие $\tau_n \ll t$ означает, что все практически одновременно зародившиеся полимерные цепи растут синхронно, так что среднечисловая молекулярная масса M_n образующегося полимера пропорциональна времени и молекулярно-массовое распределение полимера непрерывно сужается (уже при величине полимерных цепей в несколько десятков звеньев $M_w/M_n \rightarrow 1,0$).

Итак, анионная полимеризация в режиме живых цепей протекает в условиях, когда $\tau > t$, а $\tau_n \ll t$.

Фундаментальное отличие радикальной полимеризации от анионной в кинетическом плане состоит в квадратичном обрыве радикалов-носителей полимерных цепей $\sim R^\bullet + \sim R^\bullet \rightarrow$ гибель. Это означает, что время жизни полимерных цепей τ значительно меньше времени полного полимеризационного превращения t ($\tau \ll t$). Следовательно, для выполнения основного условия реализации живой радикальной полимеризации $\tau > t$ необходимо увеличить время жизни радикалов-носителей полимерных цепей $\sim R^\bullet$, предотвратив их квадратичный обрыв, но сохраняя при этом высокую реакционную способность $\sim R^\bullet$ в реакции роста по отношению к молекулам мономера $\sim R^\bullet + M \rightarrow \sim RM^\bullet$. Такая задача представлялась неразрешимой.

Не выполняется при радикальной полимеризации и второе условие $\tau_n \ll t$, необходимое для реализации главного преимущества живой полимеризации – монодисперсности образующегося полимера. Зарождение новых цепей (инициирование) в этом случае происходит в течение всего процесса полимеризации, а не ограничено кратким начальным периодом τ_n , что нарушает синхронность роста полимерных цепей и неизбежно увеличивает степень полидисперсности полимера. Как известно, в радикальной полимеризации минимальная полидисперсность полимера, характеризуемая параметром M_w/M_n , равна либо 1,5, либо 2 в зависимости от типа реакции обрыва цепей (рекомбинация или диспропорционирование) [3].

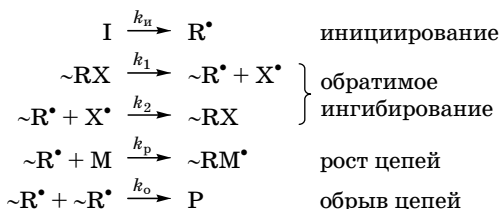
В итоге представлялось, что с учетом механизма радикальной полимеризации реализовать режим живых цепей невозможно.

Однако открытие нового элементарного акта в радикальной полимеризации – временного захвата радикала-носителя цепи $\sim R^\bullet$ акцептором А ($\sim R^\bullet + A \rightleftharpoons \sim RA$) с последующей регенерацией $\sim R^\bullet$ (так называемого обратимого ингибирования) [4, 5], позволило решить эту задачу. Стало возможным увеличить время жизни $\sim R^\bullet$ настолько, что оно стало больше времени полного полимеризационного превращения ($\tau > t$), и при этом добиться синхронного роста полимерных цепей, выполнив условие $\tau_{\text{и}} \ll t$.

В качестве акцепторов первоначально были предложены стабильные нитроксильные радикалы $\text{>NO}^\bullet (X^\bullet)$ [6] или образующиеся *in situ* при акцептировании полимерных радикалов $\sim R^\bullet$ алкоксиамины с ослабленной связью $\text{>NO}-C$. Если $\sim R^\bullet$ – полистирольные радикалы, то уже при 100 °С обеспечивается достаточно высокая скорость диссоциации этой связи. В результате, как было впервые строго доказано в работе [6], растущая полистирольная цепь $\sim R^\bullet$ пребывает в реакционной системе попеременно в двух состояниях: в пассивном (в виде аддукта $\sim RX$) и в активном, как полимерный радикал $\sim R^\bullet$.

Алкоксиамины стали использовать в качестве агентов живой радикальной полимеризации как таковые [6–10] или они синтезировались в самой реакционной системе из введенных нитроксильных радикалов и радикальных инициаторов [11–13]. Механизм действия алкоксиаминов как агентов живой радикальной полимеризации может быть представлен схемой 1 [1]:

Схема 1



где I, M и P – молекулы инициатора, мономера и полимера; $k_{\text{и}}$, k_p и k_o – константы скоростей реакций инициирования, роста и обрыва соответственно; $\sim RX$ – аддукт; X^\bullet – стабильный свободный радикал; k_1 и k_2 – константы скоростей распада и регенерации аддукта.

Стадии обратимого ингибирования являются ключевыми. Они позволяют растущим цепям $\sim R^\bullet$ избежать гибели в реакции квадратичного обрыва из-за конкурирующего захвата радикала $\sim R^\bullet$ стабильным свободным радикалом X^\bullet . При этом в промежутке между зарождением (или регенерацией) цепи $\sim R^\bullet$ успевают реаги-

ровать с мономером, осуществляя рост полимерной цепи. При условии $k_o[\sim R^\bullet]^2 \ll k_2[X^\bullet]$ превалирующая реакция $\sim R^\bullet + X^\bullet$ просто переводит цепь во временно неактивное состояние $\sim RX$ (состояние "сна"), в котором она пребывает до очередного акта диссоциации $\sim RX$. Таким образом выполняется условие $\tau > t$. В конце полимеризации, после полного израсходования исходного мономера, практически все цепи, за исключением малой их доли, погибшей по квадратичному механизму с образованием обычного, статистического полимера P , оказываются в "законсервированном" виде $\sim RX$. Очевидно, что добавление свежей порции исходного или другого мономера (при синтезе блоксополимера) снова "расконсервирует" активные центры $\sim R^\bullet$, т. е. сложившаяся ситуация будет вполне адекватна живой полимеризации.

Для обеспечения другого важного условия – одновременно-сти зарождения цепей ($\tau_n \ll t$) – достаточно, чтобы период полураспада аддукта $\sim RX$, равный $0,69/k_1$, был значительно (в 10–100 раз) меньше времени полного полимеризационного превращения t . Очевидно, что при условии $0,69/k_1 \ll t$, каждая растущая цепь успевает многократно (десятки или сотни раз) побывать как в активном, так и в спящем состоянии. Это синхронизирует рост цепей, обеспечивая монодисперсность полимера.

Исследование радикальной полимеризации стирола в режиме живых цепей позволило установить следующие закономерности [14]:

- скорость полимеризации W пропорциональна концентрации мономера M (первый порядок по концентрации мономера) и не зависит от концентрации алкоксиамина (нулевой порядок) или от концентрации стабильного нитроксильного радикала, если синтез алкоксиамина осуществляется *in situ*;
- молекулярная масса полимера линейно возрастает с глубиной полимеризации (конверсией). Этот закон соблюдается во всяком случае до $M_n \approx (2-3) \cdot 10^4$;
- полидисперсность полимера колеблется в зависимости от условий процесса, но, как правило, величина $M_w/M_n \leq 1,3$;
- концентрация стабильного нитроксильного радикала на всем протяжении полимеризационного процесса составляет 0,1–1,0 % от исходной концентрации алкоксиамина.

В стационарном приближении скорость живой радикальной полимеризации по схеме 1 дается выражением $W = k_p[M](W_n/k_o)^{1/2}$, которое совпадает с выражением, описывающим скорость обычной радикальной полимеризации без обратимого ингибирования. В стационарном состоянии реакции обратимого ингибирования вносят нулевой вклад в стационарную концентрацию растущих полимерных цепей и соответственно в величину W , так как все

радикалы, генерируемые на стадии $\sim\text{RX} \rightarrow \sim\text{R}^\bullet + \text{X}^\bullet$, выводятся из реакционной системы на стадии $\sim\text{R}^\bullet + \text{X}^\bullet \rightarrow \sim\text{RX}$.

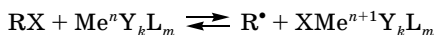
Таким образом, использование стабильных нитроксильных радикалов или алкоксиаминов позволяет в принципе решить проблему реализации режима живых цепей в радикальной полимеризации.

Самый большой недостаток алкоксиаминов как агентов живой полимеризации заключается в том, что они эффективны только при полимеризации стирола и его производных [15–17]. При использовании других мономеров они оказались малоэффективными. Можно отметить лишь ограниченное применение алкоксиаминов в сополимеризации полярных мономеров (акрилаты, метакрилаты) со стиролом [13, 18–22]. Наиболее вероятной причиной снижения эффективности алкоксиаминов при полимеризации полярных мономеров является слишком большая прочность связи C–ON в соответствующих алкоксиаминах. В случае полимеров стирола, его производных или сополимеров стирола с полярными мономерами наличие фенильного заместителя в α -положении к связи >NO-C делает ее более лабильной, способной диссоциировать с достаточной скоростью при температуре ниже 150 °C [23, 24].

В целом, результаты детального количественного анализа [14, 25–27] полимеризационных процессов, протекающих в присутствии алкоксиаминов или других соединений с аналогичными свойствами, могут служить теоретической основой для конструирования различных процессов живой полимеризации.

Несколько позднее, чем стабильные нитроксильные радикалы или алкоксиамины, в качестве агентов живой радикальной полимеризации были предложены галогенидные комплексы переходных металлов с органическими лигандами [28] общей формулы $\text{Me}^n\text{Y}_k\text{L}_m$, где Me – переходной металл, n – валентность металла, Y – анионы Cl^- или Br^- , L – органический лиганд. Эта разновидность живой радикальной полимеризации получила наименование радикальной полимеризации с переносом атомов [atom transfer radical polymerization (ATRP)] [1, 29].

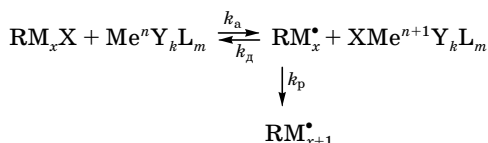
Действие соединений $\text{Me}^n\text{Y}_k\text{L}_m$ как агентов живой радикальной полимеризации основано на реакции Хараша [30] – обратимом окислительно-восстановительном взаимодействии галогенидных комплексов переходных металлов с алкилгалогенидами RX с образованием алкильного радикала R^\bullet :



Протекание этой реакции в среде мономера M приводит к иницированию полимеризации $\text{R}^\bullet + x\text{M} \rightarrow \text{RM}_x^\bullet$, где x – число

молекул мономера, успевающих присоединиться к алкильному радикалу R^\bullet до момента дезактивации RM_x^\bullet в результате реакции с $XMe^{n+1}Y_kL_m$. Поскольку подобная дезактивация носит временный характер из-за периодически повторяющейся активации, то радикальная полимеризация в присутствии MeY_kL_m и алкилгалогенидов, по сути, протекает в режиме живых цепей в первом приближении по схеме 2 [31, 32]:

Схема 2



где RM_x^\bullet – растущая полимерная цепь; X – галоген; k_a , k_d , k_p – константы скорости активации, дезактивации и роста цепей.

На самом деле цикл активация \rightleftharpoons дезактивация протекает несколько сложнее, чем в приведенной выше упрощенной схеме. Обратная реакция включает промежуточную стадию – присоединение свободного радикала R^\bullet к $Me^{n+1}Y_kL_m$ с образованием интермедиата $R-Me^{n+1}Y_kL_m$. Через этот интермедиат и происходит ступенчатое нарастание полимерной цепи. Рост цепи осуществляется не путем внедрения мономера по связи $R-Me^{n+1}$, а путем его присоединения к радикалу R^\bullet , образуемому при обратном распаде указанного интермедиата. Дезактивация этого интермедиата осуществляется при распаде его на алкилгалогенид RX и исходный комплекс $Me^nY_kL_m$.

В большинстве случаев инициирование осуществляют с применением алкилгалогенидов RX и комплексов $Me^nY_kL_m$ [28, 31–37], но в работах [38–40] полимеризацию инициировали ДАК в присутствии комплексов $Me^{n+1}Y_kL_m$.

Стимулом к быстрому развитию исследований живой радикальной полимеризации, контролируемой комплексами $Me^nY_kL_m$, явились достоинства, выгодно отличающие их от стабильных свободных радикалов (алкоксиаминов) [1]:

- действие соединений типа $Me^nY_kL_m$ имеет универсальный характер, распространяясь на радикальную полимеризацию всех известных мономеров;

- алкилгалогенидные комплексы переходных металлов с органическими лигандами функционируют как агенты живой радикальной полимеризации при значительно более низкой температуре (50–90 °C), что существенно для снижения энергозатрат и уменьшения риска протекания побочных реакций;

– соединения типа $\text{Me}^n\text{Y}_k\text{L}_m$ позволяют получать полимеры со значительно более узким ММР, в том числе практически монодисперсные ($M_w/M_n = 1,04\text{--}1,05$);

– важное преимущество соединений типа $\text{Me}^n\text{Y}_k\text{L}_m$ состоит в возможности проведения живой радикальной полимеризации в экологически благоприятной водной среде (в водных эмульсиях и суспензиях).

Систематизация и анализ работ по всем направлениям области живой радикальной полимеризации проведены в обобщающих публикациях [1, 29, 41–43].

3.2. РЕАЛИЗАЦИЯ РЕЖИМА "ЖИВЫХ" ЦЕПЕЙ В ТРЕХМЕРНОЙ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Сложности, возникающие при реализации режима живых цепей в трехмерной радикальной полимеризации (ТРП), связаны в основном со следующими обстоятельствами. Во-первых, это дефицит информации о поведении агентов живой радикальной полимеризации в условиях сильно структурированных реакционных сред. Можно предположить, что диффузионные затруднения и специфические явления типа микросинерезиса и микроперераспределения компонентов иницирующих систем будут влиять на элементарные стадии обратимого акцептирования радикалов-носителей цепи, составляющие сущность механизма живой радикальной полимеризации. Во-вторых, поскольку наиболее многочисленная группа объектов ТРП представляет собой (мет)акрилаты, а действие многих агентов живой радикальной полимеризации ограничено стиролом, его производными и стиролсодержащими реакционными средами, требуется поиск новых агентов или поиск путей их адаптации к условиям ТРП. Дело в том, что большинство агентов, пригодных для ТРП (мет)акрилатов, содержат в качестве базовых компонентов галогениды меди, железа, кобальта и других металлов переменной валентности, нерастворимые или малорастворимые в структурированных реакционных средах. И наконец, в ТРП требуется нетрадиционная система доказательств факта реализации режима живых цепей. В линейной радикальной полимеризации тестирование такого режима основано на измерении молекулярно-массовых характеристик образующегося полимера [1].

Ниже приведены наиболее существенные результаты исследования ТРП, протекающей в режиме живых цепей. Публикаций на эту тему очень мало [44–55], они составляют примерно 2 % от общего числа публикаций, посвященных живой радикальной полимеризации, за последние пять лет.

Сополимеризация стирола с диметакрилатами в присутствии алкоксиаминов [44]

С наименьшими трудностями удастся реализовать процесс ТРП в режиме живых цепей для полинепредельных аналогов стирола (2,2-бис-(4-винилоксифенил)пропан) [47, 48], изомеров дивинилбензола [52, 53] и смесей диметакрилатов со стиролом [44, 45]. В последнем случае в качестве агента живой радикальной полимеризации использовались алкоксиамины, хорошо изученные и успешно апробированные на примере полимеризации стирола и его мононепредельных замещенных [1] и синтезируемые обычно *in situ* из эквимольных комплексов пероксида бензоила (или других веществ, генерирующих свободные радикалы в условиях полимеризации) и нитроксидов (2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксид, ди-*трет*-бутилнитроксид и др.). Алкоксиамины неэффективны в среде иных мономеров, кроме стиролоподобных. Однако показано [56], что добавление стирола в концентрации не меньше чем 50 % (мол.) к сеткообразующим (полинепредельным) мономерам с метакрильными двойными связями делает алкоксиамины достаточно эффективными в таких сополимерных системах.

Сополимеризация стирола с диметакрилатами проводилась при 120 °С, алкоксиамины синтезировались *in situ* из пероксида бензоила или дициклогексилпероксидкарбоната и 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксида (ТЕМПО) при молярном соотношении 1 : 1,1. Поскольку синтез алкоксиаминов завершался в принятых условиях за время $\Delta t = 5$ мин на 90 % [1], а время полимеризации t превышало сотни минут, то необходимое условие реализации живой радикальной полимеризации $\Delta t \ll t$ (одновременность зарождения полимерных цепей) при синтезе алкоксиаминов *in situ* заведомо выполнялось.

Кинетику сополимеризации стирола с диметакрилатами исследовали методом прецизионной изотермической калориметрии (прибор ДАК-1-1) при 120 °С. Для расчета скорости сополимеризации использовали усредненные значения молярных теплот $Q = 0,5(Q_1 + Q_2)$, где Q_1 и Q_2 – известные молярные теплоты гомополимеризации стирола ($Q_1 = 72,85$ кДж/моль [57]) и ММА ($Q_2 = 58,82$ кДж/моль [58]). Правомерность такого усреднения базируется на известных значениях констант сополимеризации r_1 и r_2 , меньших единицы ($r_1 \approx r_2 \approx 0,5$ [59]), что обеспечивает при составе исходных смесей компонентов 1 : 1 постоянство Q в ходе превращения.

Одновременно с кинетикой сополимеризации методом ЭПР (прибор РЭ-1306) синхронно регистрировали кинетику накопления нитроксильных радикалов (ТЕМПО) в реакционной системе.

Синхронные реокинетические измерения (по потере текучести) проводили для установления гель-точки C_r – конверсии, при которой в объеме всей реакционной системы возникает непрерывная макромолекулярная сетка. В работе [48] показано, что C_r , соответствующая потере текучести реакционной среды, совпадает с точкой гелеобразования, определенной другими, более надежными методами.

Этиленгликольдиметакрилат ЭГДМ, олигокарбонатметакрилат ОКМ-2 строения $O(CH_2CH_2-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-CH_2CH_2-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-C=CH_2)_2$ и сти-

рол очищали по методикам [60].

Результаты кинетического исследования, представленные на рис. 3.1–3.3, позволяют сделать вывод о реализации режима живых цепей в данных условиях. Главным аргументом является сопоставление приведенной (приведение по текущей концентрации суммарного содержания двойных связей $[M]$) скорости полимеризации $W/[M]$ (рис. 3.2, а) с концентрацией стабильных нитроксильных радикалов $[X^*]$ (рис. 3.2, б) в реакционной системе. Действительно, столь высокий уровень скорости ингибированной полимеризации (X^* – сильный ингибитор), $(W/[M]) \cdot 10^3 = 0,25–0,45 \text{ мин}^{-1}$ ($t = 500–1000 \text{ мин}$) при такой высокой концентрации ингибитора ($[X^*] \cdot 10^4 = 3–20 \text{ моль/л}$) может быть только в том случае, если элементарный акт ингибирования является обратной реакцией. Обратимость ингибирования в случае радикальной полимеризации согласно представлениям, изложенным выше (см. разд. 3.1), это и есть механизм, трансформирующий обычный режим в режим живых цепей. Если бы акт ингибирования был необратимым, то скорость полимеризации, оцененная по соответствующему соотношению

$$W/[M] = k_p W_i / k_x [X] \quad (3.1)$$

при известных численных значениях (л, моль, с) при $T = 120^\circ \text{C}$ $k_p = 2 \cdot 10^3$, $k_x = 10^7$, $W_i = 10^{-7}$ (из данных по термическому иницированию для стирола) и $[X^*] = (3–20) \cdot 10^4$, равнялась бы $(1–6) \cdot 10^{-8} \text{ с}^{-1} = (0,6–3,6) \cdot 10^{-6} \text{ мин}^{-1}$, т. е. в $10^2–10^3$ раз (!) меньше экспериментально наблюдаемых величин $(2,5–4,5) \cdot 10^{-4} \text{ мин}^{-1}$.

Следует отметить, что общепринятый в настоящее время в мировой практике тест на режим живых цепей – рост степени полимеризации P_n , измеряемой по величине среднечисленной молекулярной массы M_n , происходит пропорционально увеличению конверсии в ходе полимеризационного процесса, – в случае трехмерной полимеризации непригоден из-за невозможности прямого измерения M_n .

С изменением соотношения компонентов в исходных диметакрилатстирольных смесях в сторону больших содержаний

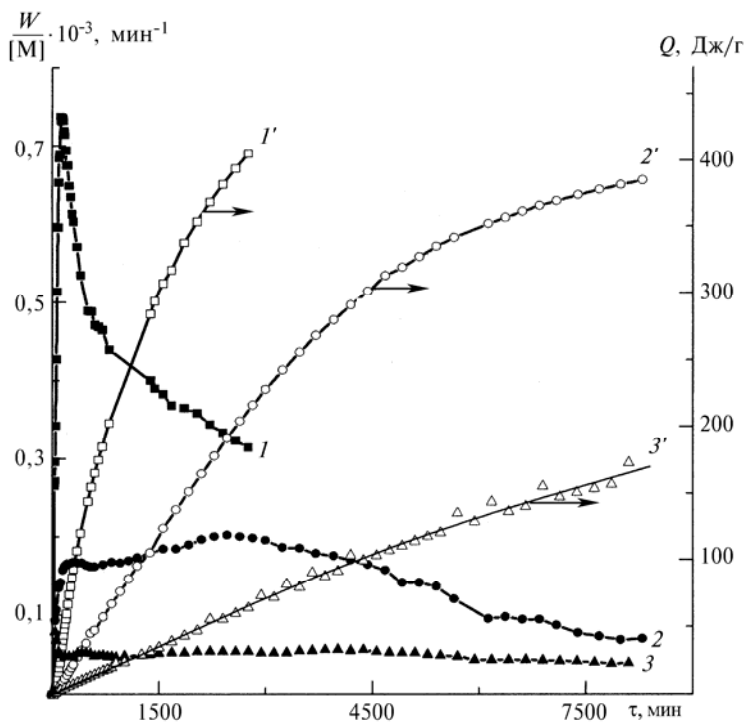


Рис. 3.1. Кинетика сополимеризации стирола с ЭГДМ

Молярный состав сомономеров: 1 : 1 (1, 1'); 1 : 3 (2, 2'); 1 : 9 (3, 3'). $T = 120^\circ\text{C}$.
 $[\text{ПВ}] = 0,03$ моль/л; $[\text{ТЕМПО}] = 0,036$ моль/л

диметакрилатов скорость полимеризации уменьшается в соответствии с известным фактом неэффективности алкоксиаминов как агентов живой радикальной полимеризации в среде метакрилатов [1] (рис. 3.1).

Сопоставление численных величин $W/[M]$ и $[X^*]$ при $t = \text{const}$ позволяет рассчитать из данных рис. 3.1 и комбинации констант скоростей $k_d k_p / k_x$, включающей такой важный параметр, как константа скорости гомолитического распада образовавшегося *in situ* алкоксиамина. Действительно, поскольку известно [1], что время установления равновесия обратимого ингибирования

$\text{RX} \xrightleftharpoons[k_x]{k_d} \text{R}^* + \text{X}^*$ лежит в досекундном интервале, т. е. $[X^*] = k_d [\text{RX}] / k_x [\text{R}^*]$, где $[\text{RX}]$ – это текущая концентрация алкоксиамина, практически постоянная в ходе всего полимеризационного процесса и близкая к концентрации $3 \cdot 10^{-2}$ моль/л исходных веществ

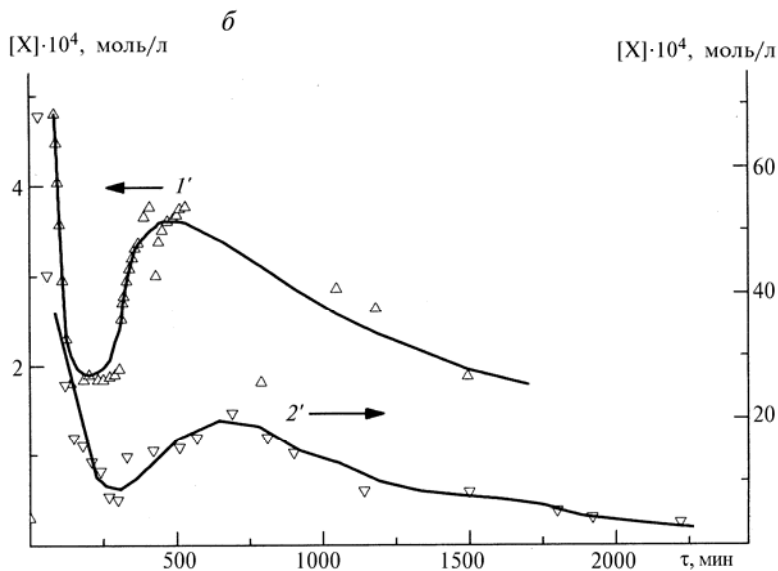
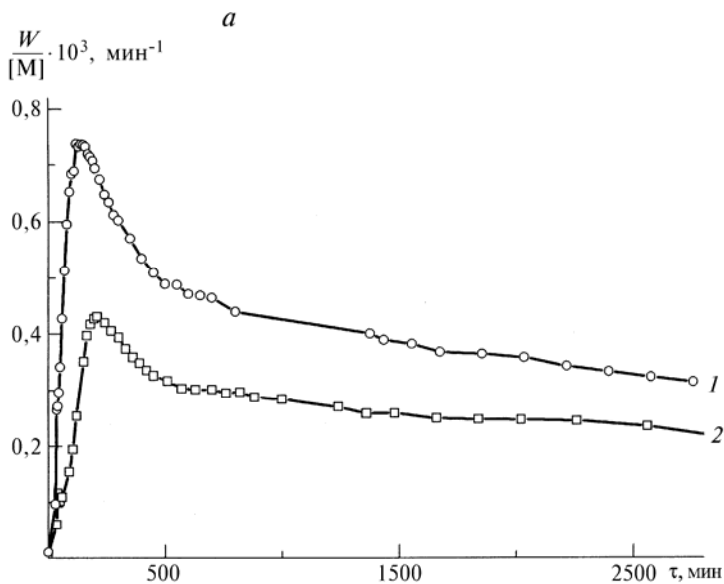


Рис. 3.2. Кинетика сополимеризации стирола с ЭГДМ (1) и ОКМ-2 (2) (состав 1 : 1) (а) и кинетика накопления $[X^*]$ (1', 2') (б)

$T = 120^\circ \text{C}$. $[\text{ПБ}] = 0,03 \text{ моль/л}$; $[\text{ТЕМПО}] = 0,036 \text{ моль/л}$ (синтез агентов живой радикальной полимеризации *in situ*)

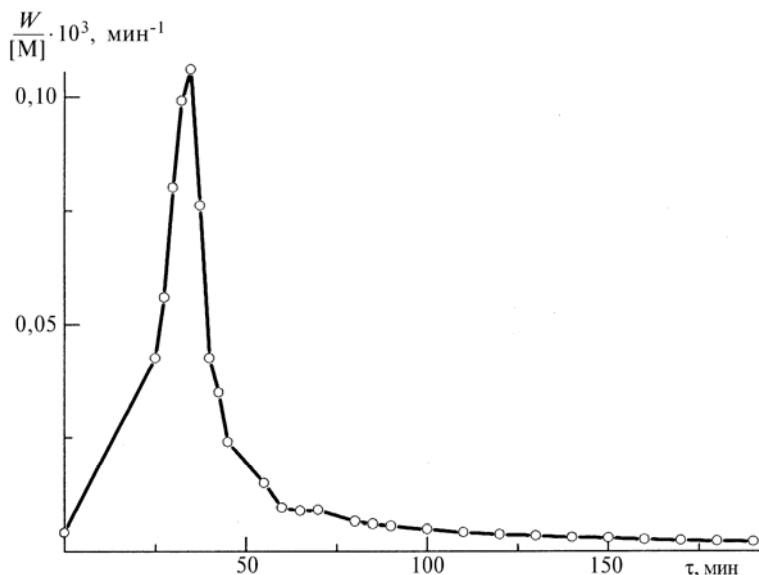


Рис. 3.3. Кинетика сополимеризации стирола с ЭГДМ (состав 1 : 1) при 120 °С в отсутствие алкоксиаминов

предшественников — пероксида бензоила и ТЕМПО, — реагирующих *in situ* с образованием аддукта в эквимольном количестве. Мгновенное значение $[R^{\bullet}]$ оценивается из $W/[M]$ в соответствии с известным соотношением $W/[M] = k_p[R^{\bullet}]$ как $[R^{\bullet}] = W/([M]k_p)$, что приводит в конечном счете к соотношению

$$k_d k_p / k_x = \frac{W}{[M]} \frac{[X^{\bullet}]}{[RX]} \quad (3.2)$$

при помощи которого рассчитывались комбинации констант скоростей $\alpha = k_d k_p / k_x$, приведенные в табл. 3.1.

Из табл. 3.1 следует, что для эквимольных смесей диметакрилат — стирол численные значения α лежат в том же интервале, что и для гомополимеризации стирола с алкоксиаминами в режиме живых цепей; с увеличением содержания диметакрилата в исходной смеси величина α резко уменьшается. Это, по-видимому, свидетельствует об изменении механизма в сторону отклонения от режима живых цепей при больших содержаниях метакрилатов. Оценка k_d из α по значениям $k_p = 2 \cdot 10^3$, $k_x = 10^7$ л/(моль · с) дает величину $k_d = (2-5) \cdot 10^4$ с⁻¹ при 120 °С, согласующуюся с данными независимых измерений k_d прямыми методами для алкоксиаминов этого типа [1].

Таблица 3.1

Кинетические параметры трехмерной сополимеризации диметакрилатов со стиролом ($T = 120^\circ\text{C}$)

Полимеризационная система	$\frac{W}{[M]} \cdot 10^3, \text{ мин}^{-1}$	$t, \text{ мин}$	$[X^*] \cdot 10^6, \text{ моль/л}$	$t, \text{ мин}$	$\frac{k_d k_p}{k_x} \cdot 10^8, \text{ с}^{-1}$	$C_{\text{спр}}, \%$	$t_{\text{спр}}, \text{ мин}$	$C_{\text{спр}}, \%$	$t_{\text{спр}}, \text{ мин}$
Стирол	1,5–1,8	100–500	–	–	–	85	2100	–	–
Стирол	1,3–1,1	200–800	170–87	200–800	10,4–4	90	3160	–	–
[ПВ] = 0,03 моль/л									
[ТЕМПО] = 0,036 моль/л									
Стирол : ЭГДМ = 1 : 1	0,9–0,4	200–1400	290–190	200–1400	12–3,3	75	4000	33	700
[ПВ] = 0,03 моль/л									
[ТЕМПО] = 0,036 моль/л									
Стирол : ЭГДМ = 1 : 3	0,16	150–1470	43	1470	0,35	57	4400	22	1470
[ПВ] = 0,03 моль/л									
[ТЕМПО] = 0,036 моль/л									
Стирол : ЭГДМ = 1 : 9	0,05	90–5000	17	3800	0,04	45	19000	17	3800
[ПВ] = 0,03 моль/л									
[ТЕМПО] = 0,036 моль/л									
Стирол : ОКМ-2 = 1 : 1	10–1	50–200	–	–	–	89	2700	<1	20
без добавок									
Стирол : ОКМ-2 = 1 : 1	0,3–0,26	300–1500	700–800	300–1500	10	66	4300	16	620
[ПВ] = 0,03 моль/л									
[ТЕМПО] = 0,036 моль/л									
Стирол : ОКМ-2 = 1 : 1	0,4–0,2	300–1500	–	–	–	50	4560	11	470
[ТЕМПО] = 0,036 моль/л									

Примечания. $W/[M]$ – приведенная скорость в определенном интервале времени; $[X^*]$ – текущая концентрация ТЕМПО в определенном интервале времени; $C_{\text{спр}}$ – критическая конверсия телеобразования (точка геля); $t_{\text{спр}}$ – время телеобразования; $C_{\text{пр}}$ – предельная конверсия, при которой скорость полимеризации становится практически нулевой.

Таким образом, судя по величине α , можно полагать, что в процессе трехмерной полимеризации в режиме живых цепей, несмотря на структурообразование типа густых сеток, гомолитический распад алкоксияминов существенно не затрудняется из-за потенциальной опасности возрастания клеточного эффекта, в отличие от обычной трехмерной полимеризации, где наблюдалось [61] многократное (в 10–100 раз) уменьшение вероятности выхода радикалов инициатора из клетки Франка–Рабиновича под влиянием структурообразования. Такое различие можно связать с различным характером структурообразования: можно полагать, что режим живых цепей существенно уменьшает степень микрогетерогенизации реакционной системы в процессе полимеризации с соответствующим снижением жесткости образующейся густосетчатой макромолекулярной структуры. Действительно, сравнение свойств диметакрилат-стирольных сополимеров, полученных методами обычной и живой радикальной трехмерной полимеризации, подтверждает, что последние обладают более эластичной структурой при близких значениях конверсии. Сопоставление свойств при одинаковых конверсиях является в данном случае необходимым условием, поскольку сами свойства сильно зависят от конверсии (см. разд. 3.3).

Реокинетические измерения также подтверждают заключение, что в трехмерной радикальной сополимеризации стирола с диметакрилатами (состава 1 : 1) в присутствии алкоксияминов действительно реализован режим живых цепей. Величина C_r , чрезвычайно низкая в случае обычной радикальной полимеризации диметакрилатов [61] ($C_r = 10^{-4}$ – 10^{-3}), резко возрастает при переходе к режиму живой полимеризации ($C_r > 10^{-2}$) [62]; глубина превращения C_r выражена в долях $C = ([M]_0 - [M])/[M]_0$, где $[M]_0$ и $[M]$ – исходная и текущая концентрации винильных групп. Для сополимеризации стирола с диметакрилатами (состава 1 : 1) в присутствии алкоксияминов (рис. 3.2) величина C_r превышает 10^{-4} .

Полимеризация диметакрилата триэтиленгликоля в присутствии комплекса CuBr_2 с тетраметилтиурамдисульфидом [46]

В процессе поиска агентов живой радикальной полимеризации, эффективных в метакрилатных средах (без добавок стирола), было обнаружено, что при использовании трехкомпонентной системы добавок: динитрил азоизомасляной кислоты (ДАК) + тетраметилтиурамдисульфид (ТМТД) + CuBr_2 , – при 90 °С полимеризация протекает в две стадии: первая (начальная) стадия длится в течение промежутка времени, равного времени полного израсходования инициатора (≈ 5 периодов полураспада ДАК), и вторая (глав-

ная) стадия продолжается до полного израсходования мономера. При этом соотношение конверсий C_1 и C_2 , соответствующих каждой стадии, определяется соотношением компонентов ДАК, ТМТД и CuBr_2 и поддается оптимизации с целью проведения всего полимеризационного процесса преимущественно в режиме второй стадии, которая была квалифицирована как режим живых цепей. Основанием для такой квалификации служил факт наличия длительного (десятки часов и даже суток) "пост-эффекта" (протекание полимеризационного процесса в отсутствие уже израсходовавшегося инициатора) и изменения характеристических свойств полимеризатов, выявленные методом сравнительного исследования с полимеризатами, полученными обычным способом. Действительно, наиболее вероятным объяснением существования "пост-эффекта" в данном случае является превращение в ходе начальной стадии растущих полимерных цепей в живые путем обратимого акцептирования в виде аддуктов с ТМТД и CuBr_2 .

Ниже представлены результаты кинетического исследования процесса трехмерной полимеризации в присутствии трехкомпонентной системы ДАК + ТМТД + CuBr_2 на примере диметакрилата триэтиленгликоля (ТГМ-3).

ТГМ-3 и ДАК очищали по известной методике [60]. ТМТД и CuBr_2 очищали от примесей перекристаллизацией из растворов в ацетоне, степень очистки контролировали по $T_{\text{пл}}$. Кинетику полимеризации ТГМ-3 исследовали методом изотермической калориметрии (прибор ДАК-1-1) при 90 °С. Для расчета скорости полимеризации использовали молярную теплоту полимеризации ММА ($Q = 58,82$ кДж/моль [58]).

На рис. 3.4 (кривые 1 и 4) представлено влияние добавок ДАК, соизмеримых по концентрации с ТМТД. Эти добавки оказались способными увеличивать скорость полимеризации далеко за пределами временного интервала их полного исчерпания. Так, период полураспада ДАК при 90 °С равен 23 мин (константа скорости распада $k_d = 5 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$), соответственно время полного исчерпания ДАК составляет ≈ 100 мин. Время жизни активных продуктов распада ДАК (свободных радикалов) вообще лежит в досекундном интервале. Поэтому сильное увеличение скорости под действием ДАК при $t > 100$ мин (скорость при $t = 300\text{--}400$ мин возрастает в 3–5 раз (рис. 3.4, кривые 1, 4)) совершенно необъяснимо, если не принимать во внимание возможность обратимого захвата радикалов-носителей цепи в присутствии ТМТД, который является необходимым и достаточным признаком живой радикальной полимеризации. Очевидно, что в ходе начальной стадии полимеризационного процесса ДАК исчезает не бесследно, а трансформируется в серусодержащие аддукты, способные реинициировать цепи.

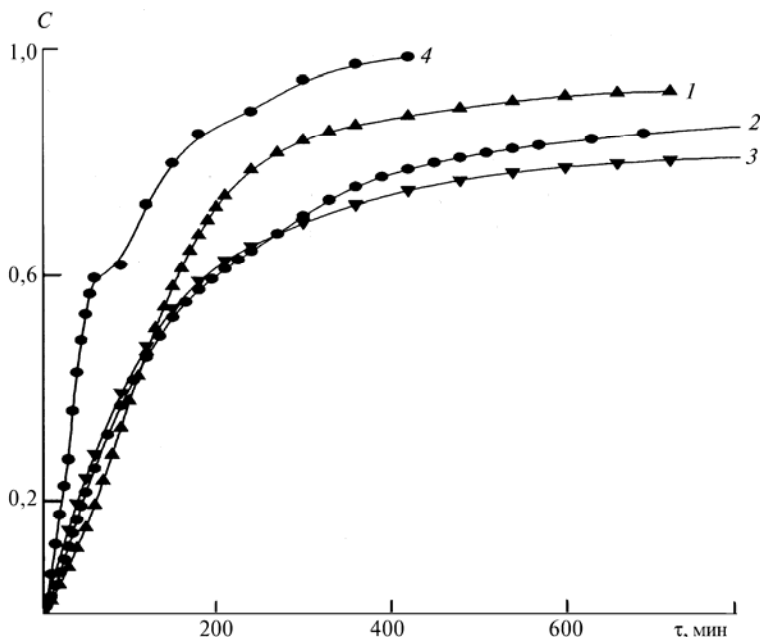


Рис. 3.4. Кинетика полимеризации ТГМ-3 в присутствии ТМТД и влияние добавок ДАК

$T = 90^\circ\text{C}$. $[\text{ТМТД}] = 1 \cdot 10^{-2}$ (1, 4) и $2 \cdot 10^{-2}$ моль/л (2, 3); $[\text{ДАК}] = 1 \cdot 10^{-3}$ (1) и $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л (4)

В работе [46] приведен возможный вариант механизма аддуктирования радикалов инициатора и реинициирования цепей в присутствии ТМТД.

Применительно к практической реализации режима живой радикальной полимеризации очевидно, что использование лишь ТМТД (или вместе с ДАК) может обеспечить только частичное решение проблемы. В любом случае вклад первой стадии полимеризационного процесса, протекающей по обычному радикально-цепному механизму, остается значительным из-за необходимости синтеза в реакционной системе агентов живой радикальной полимеризации RS_2P , где P — полимерная цепь, и, возможно, еще каких-то иных, не учтенных предложенным механизмом [46]. И, пока в результате этого синтеза не накопится достаточное количество агентов живой радикальной полимеризации, протекает обычная радикальная полимеризация. Для ее подавления был использован CuBr_2 , известный, с одной стороны, как эффективный радикально-цепной ингибитор, а с другой — как основной компонент при синтезе агентов живой радикальной полимеризации (см. разд. 3.1).

На рис. 3.5 представлены результаты, демонстрирующие действие CuBr_2 при обычной радикальной полимеризации, инициированной ДАК. Наблюдается четко выраженный период индукции $\tau = 50$ мин, продолжительность которого соответствует расчетному ($\tau = 53$ мин), оцененному по формуле, учитывающей расход ДАК в течение времени τ :

$$\tau = -(k_d)^{-1} \ln \left(1 - \frac{\mu [\text{CuBr}_2]_0}{2f [\text{ДАК}]_0} \right) \quad (3.3)$$

где μ – стехиометрический коэффициент ингибитора (для CuBr_2 $\mu = 1$); k_d – константа скорости распада ДАК при 90° , равная $5 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$; $[\text{CuBr}_2]_0$ и $[\text{ДАК}]_0$ – концентрации в начальный момент; f – эффективность инициирования, равная $\approx 0,6$.

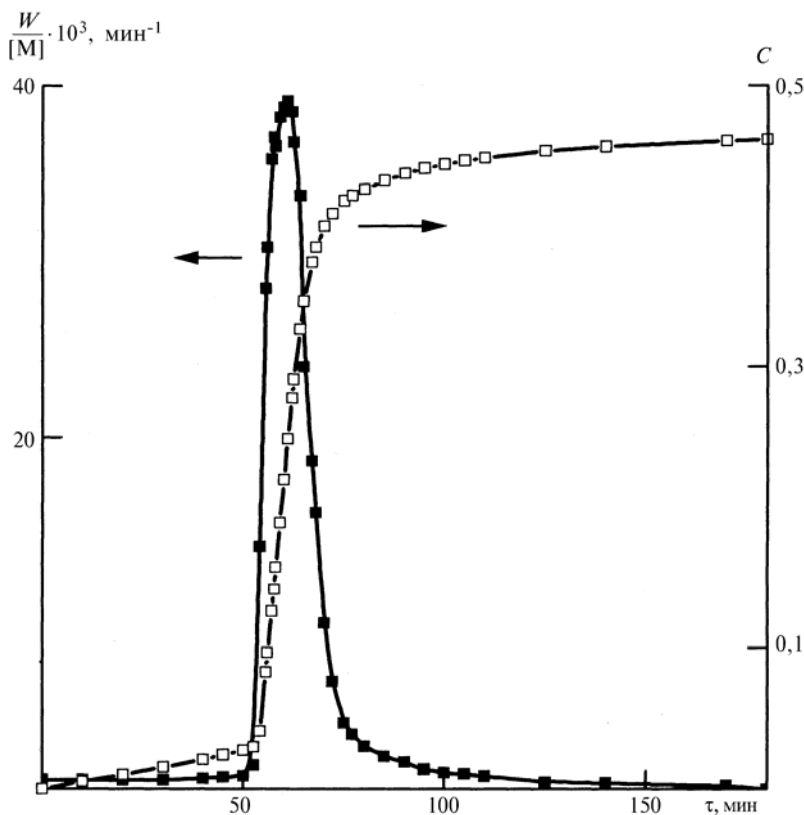


Рис. 3.5. Зависимость приведенной скорости полимеризации $W/[M]$ и конверсии C от времени при полимеризации ТГМ-3

$T = 90^\circ \text{C}$. $[\text{ДАК}] = 1 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$; $[\text{CuBr}_2] = 1 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$

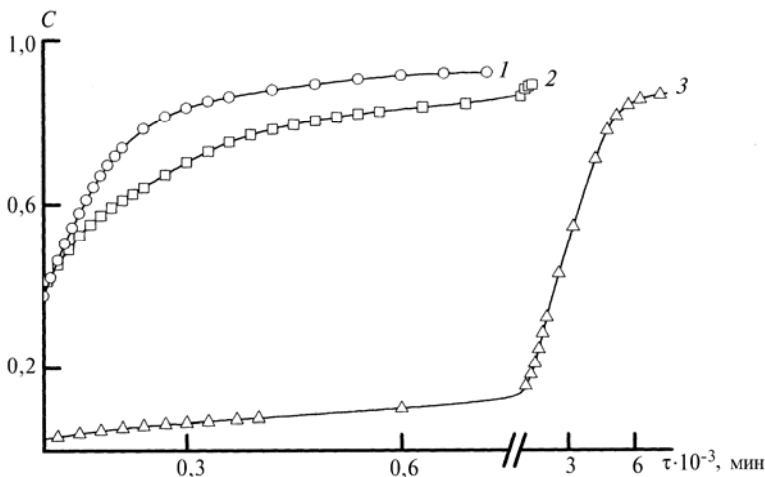


Рис. 3.6. Влияние CuBr_2 на кинетику полимеризации ТГМ-3 в присутствии ТМТД

$T = 90^\circ\text{C}$. $[\text{TMTD}] = 1 \cdot 10^{-2}$ (1) и $2 \cdot 10^{-2}$ моль/л (2, 3)

Поэтому нет никаких оснований полагать, что акцептирование радикалов-носителей молекулами CuBr_2 хоть в какой-то степени обладает обратимостью, свойственной органическим комплексам CuBr_2 . Однако в случае полимеризации, инициированной ТМТД, картина резко изменяется (рис. 3.6). Добавка CuBr_2 больше уже не приводит к появлению периода индукции. Полимеризация идет с заметной скоростью, и при этом величина $W/[M]$ не возрастает во времени, как это должно было бы иметь место (из-за расходования ингибитора), а наоборот – падает, и только при очень больших временах t процесс интенсифицируется и начинается автоускорение (вторая стадия). При этом в режиме второй стадии протекает основная часть полимеризационного процесса: первая стадия длится до конверсий $C \leq 0,1$, а вторая от $C \approx 0,1$ до $C > 0,8$ (рис. 3.6, кривая 3).

Для установления природы второй стадии процесса, инициированного ТМТД в присутствии CuBr_2 , вновь был применен метод введения добавок быстрораспадающегося дополнительного инициатора ДАК (время полного превращения при 90°C составляет ≈ 100 мин). На рис. 3.7 отчетливо видно, что “вспышка” инициирования при $t \leq 100$ мин не исчезает бесследно, как это должно было бы иметь место (с учетом того, что время жизни самых долгоживущих радикалов-носителей цепи, $\sim \text{RS}^\bullet$ или $\sim \text{RS}_2^\bullet$, в данной реакционной системе не превышает 10 с), а приводит к резкой

интенсификации полимеризационного процесса на второй стадии при $t \gg 100$ мин. При этом, чем выше концентрация ДАК, тем эффективнее протекает вторая стадия (величина $W/[M]$ в максимуме возрастает более чем в 5 раз при повышении $[DAK]$ от 0 до 10^{-2} моль/л, рис. 3.7, кривые 1, 3). Следует особо отметить, что в присутствии $CuBr_2$ активация второй стадии не влечет за собой увеличение длительности первой стадии, остающейся в пределах $C \leq 0,1$. В отсутствие же $CuBr_2$ добавки ДАК, также активизирующие вторую стадию, резко увеличивают и вклад первой стадии. Иными словами, оказалось, что трехкомпонентная система (ТМТД + $CuBr_2$ + ДАК) обеспечивает возможность проведения полимеризации практически целиком в режиме второй стадии, и при этом с повышенной (по сравнению с ситуацией, когда $[DAK] = 0$) скоростью. Судя по полученным результатам, природа второй стадии обусловлена накоплением растущих полимерных цепей, временно существующих в виде $\sim RS_2P$ (и, возможно, других серо-содержащих продуктов) и медьсодержащих лабильных аддуктов $Cu \cdots P$. Эти RS_2P и аддукты $Cu \cdots P$ следует рассматривать как агенты живой радикальной полимеризации, способные многократно повторять циклы обратимого ингибирования. Следовательно, с высокой степенью вероятности можно утверждать, что полимеризация диметакрилатов в присутствии ТМТД + $CuBr_2$ + ДАК протекает по механизму живых цепей.

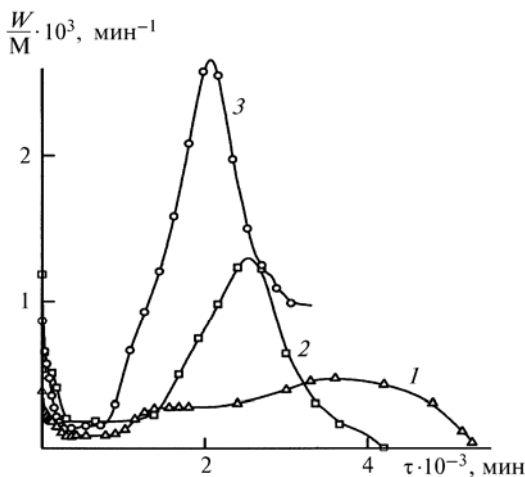


Рис. 3.7. Влияние добавки ДАК + $CuBr_2$ на кинетику полимеризации ТГМ-3 в присутствии ТМТД

$T = 90^\circ C$. $[ТМТД] = 2 \cdot 10^{-2}$ моль/л (1–3); $[CuBr_2] = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л (1–3); $[DAK] = 1 \cdot 10^{-3}$ (2) и $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л (3)

Полимеризация диметакрилатов полиэтиленгликолей в присутствии комплекса CuBr с органическими лигандами [55]

Исследование полимеризации диметакрилатов полиэтиленгликолей в присутствии комплексов CuBr с органическими лигандами показало, что эта система может служить эффективным агентом ТРП метакрилатов в режиме живых цепей, начиная с 70 °С. При этом сравнивались кинетические закономерности полимеризации, критические конверсии (точка геля), молекулярно-массовые характеристики золь-фракций и кинетика накопления стабилизированных радикалов-носителей цепи для обычной и живой ТРП. Оказалось, что типичный для обычной ТРП характер кинетических кривых "автоускорение – максимальная скорость – автоторможение" трансформируется при переходе к режиму живых цепей в кривую с максимумом скорости в самом начале превращения ($C \rightarrow 0$). Дальнейший спад скорости протекает быстрее, чем следовало бы, если полагать первый порядок по мономеру, т. е. с признаками автоторможения. Характерный кинетический признак режима живых цепей – линейность зависимости $\ln ([M]_0/[M])$ от времени (где $[M]_0$ и $[M]$ – начальная и текущая концентрации мономера) – выполняется лишь до конверсий $C \approx 40\%$. Это дает основание полагать, что глубокие стадии ТРП ($C > 40\%$) протекают в обычном режиме из-за влияния густосетчатой макромолекулярной структуры реакционной среды. Критическая конверсия $C_{кр}$ сдвигалась при переходе к режиму живых цепей от $C_{кр} < 1\%$ до $C_{кр} \geq 5\%$, что хорошо согласуется с другими экспериментальными данными [44] и с новой теорией гелеобразования [62]. Гель-хроматографический анализ в ходе ТРП показал, что золь-фракция в ходе обычной ТРП представляет собой чистый мономер на всех стадиях полимеризационного процесса, начиная от $C \rightarrow 0$ до $C > 50\%$, что хорошо согласуется с микрогетерогенным механизмом ТРП (см. главу 1). При переходе к режиму живых цепей величина M_n золь-фракции линейно растет с конверсией (характерный признак живой радикальной полимеризации [1]) до $C_{кр}$, а затем в интервале $10\% \leq C \leq 40\%$ слегка уменьшается (от $M_n = 8000$ в точке максимума при $C = 10\%$ до $M_n = 6000$ при $C = 40\%$). Величина M_w/M_n остается на уровне $\approx 2,5$ во всем этом интервале C .

Данные ЭПР-измерений [55] представляется возможным использовать для количественных оценок, не сделанных авторами этой работы. Обнаружено, что кинетика накопления свободных метакрильных радикалов $[R^*] = f(t)$, где t – время полимеризации, в обоих случаях, и при обычной и при живой ТРП, имеет

вид кривых с максимумом $[R^*]_{\max}$ достигаемым при конверсиях $C \approx 50\%$. При изменении температуры от 70 до 90°C величина $[R^*]_{\max}$ падает в случае обычной ТРП в $3,5$ раза, а в случае живой – более чем на порядок. Однако наибольший интерес представляют количественные оценки, которые можно сделать сопоставляя данные по приведенным скоростям полимеризации с $[R^*]$ при одинаковых t по ходу ТРП:

$$W/[M] \equiv W' \quad (3.4)$$

где $[M]$ – текущая концентрация мономера.

Действительно, из

$$W = k_p[R^*][M] \quad (3.5)$$

текущее значение константы скорости роста цепи запишется как

$$k_p = W'/[R^*] \quad (3.6)$$

где $[R^*]$ – концентрация радикалов-носителей цепи, т. е. цепей, способных к присоединению молекул M .

Измеренная методом ЭПР концентрация радикалов $[R^*]_\Sigma$ включает наряду с $[R^*]$ еще и "мертвые" метакрильные радикалы, замурованные в густосетчатой структуре в микрообластях с замороженной подвижностью обоих партнеров R^* и M [63], поэтому

$$k_p \geq W'/[R^*]_\Sigma \quad (3.7)$$

Используя вместо неизвестной величины $[R^*]$ величину $[R^*]_\Sigma$, измеренную методом ЭПР, можно получить нижний предел

$$k_p \equiv k'_p (k_p \geq k'_p = W'/[R^*]_\Sigma) \quad (3.8)$$

Оцененные таким способом из данных работы [55] значения k'_p приведены ниже.

В случае обычной ТРП при 70°C в интервале $55 \leq C \leq 75\%$ величина k'_p , л · моль $^{-1}$ · с $^{-1}$, падает от 9800 до 380. В случае живой ТРП при той же температуре и в том же интервале C значение k'_p находится в пределах 60–70. Если не подвергать сомнению достоверность экспериментальных данных [55], то это неожиданный и нетривиальный результат. Известно [64], что величина k_p в ходе обычной ТРП падает от значения 300–500 л · моль $^{-1}$ · с $^{-1}$ при $C \rightarrow 0$ до $k_p < 10$ при $C > 50\%$. Поскольку $k_p > k'_p$, имеем $k_p > 9800$ (!?) при $C = 55\%$. Величина $k'_p = 60–70$ ($k_p > 60–70$) в случае живой полимеризации при 70°C представляется вполне нормальной при соотнесении с данными работы [64], поскольку уровень молекулярной подвижности сетчатой макромолекулярной среды возрастает при переходе ТРП в режим живых цепей. Однако имеющиеся данные [55] для живой ТРП при более высоких температурах приводят снова к нетривиальным результатам:

при $C \geq 50\%$ с ростом C до предельных значений величина k_p' при 80°C находится в пределах 250–500 ($k_p > 250\text{--}500$, что совершенно не согласуется с прогнозом).

Итак, достоверно установлено, что трехмерная радикальная сополимеризация диметакрилатов со стиролом (с применением алкоксиаминов) и ТРП диметакрилатов (с комплексами CuBr_2 или CuBr с органическими лигандами) реализуется в режиме живых цепей. Однако эти работы следует рассматривать лишь как первые шаги в создании самостоятельного направления в области ТРП – полимеризации полинепредельных олигомеров (мономеров) в режиме живых цепей.

3.3. ТРЕХМЕРНАЯ РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ В РЕЖИМЕ "ЖИВЫХ" ЦЕПЕЙ КАК ИНСТРУМЕНТ МАКРОМОЛЕКУЛЯРНОГО ДИЗАЙНА СЕТЧАТЫХ ПОЛИМЕРОВ

Специфический механизм трехмерной радикальной полимеризации (ТРП), включающий микрогетерогенизацию полимеризационной системы с образованием частиц микрогеля, играющих роль локальных микрореакторов, чрезвычайно чувствителен к факторам, контролирующим условия формирования микрогеля. Одним из главных факторов такого рода является образование уже на самых ранних стадиях превращения ($C < 1\%$) длинных ($10^2\text{--}10^4$ звеньев) первичных полимерных цепей с "подвешенными" двойными связями (одной или более в зависимости от функциональности исходного полинепредельного мономера), способных к внутрицепному сшиванию за счет подвесок (циклизация) с последующей агрегацией в виде микрогеля. Реакционная система, состоящая из полимерных цепей (разветвленных, сшитых и агрегированных), термодинамически и кинетически нестабильна в среде исходного олигомера. В ней начинается разделение на микрофазы, усиливаемое локальным гель-эффектом. Это и приводит в конечном счете к образованию топологических и морфологических дефектов, что сказывается на физико-механических характеристиках этого типа полимеров и материалов на их основе.

Протекание ТРП в режиме живых цепей меняет характер кинетических закономерностей и механизм процесса. Цепной "мгновенный" рост макромолекул, происходящий при обычной ТРП, трансформируется при ТРП в режиме живых цепей в ступенчатый "медленный" процесс. Под термином "мгновенный" понимается удовлетворяющий условию $\tau \ll t$ (где τ – время от момента зарождения растущей цепи до ее гибели в результате квадратичного или линейного обрыва, t – время полимериза-

ции), а термин "медленный" – удовлетворяющий условию $\tau \geq t$. В результате такой трансформации нивелируется основной фактор, приводящий к возникновению микрогетерогенности. Поскольку все растущие цепи зарождаются в полимеризационной системе практически одновременно и растут синхронно, то на ранних стадиях превращения длинные цепи отсутствуют: длина их прирастает пропорционально приросту конверсии. А так как именно микрогетерогенностью обусловлены главные специфические черты ТРП, то нивелировка такого рода (даже частичная) и должна служить источником кардинальных изменений физико-механических, термомеханических, сорбционных и других свойств полимеров.

Действительно, в цикле исследований [44–46] на примере полимеризации и сополимеризации диметакрилата триэтиленгликоля удалось показать, что переход от обычной ТРП к ТРП в режиме живых цепей увеличивает молекулярную подвижность и, соответственно, изменяет свойства (со)полимеров, контролируемые молекулярной подвижностью. В этом цикле работ было проведено целенаправленное сопоставление характеристических свойств полимеров и сополимеров, полученных обычной ТРП [(со)полимеры I] и ТРП в режиме живых цепей [(со)полимеры II] [45, 46]. Характеристическими считали свойства, которые наиболее чувствительны к трансформации обычного режима ТРП в режим живых цепей. Таковыми для (со)полимеров I и II оказались физико-механические, термомеханические, диффузионно-сорбционные свойства, а также кинетика гибели свободных радикалов, стабилизированных в полимерных матрицах.

Сополимеры стирола и диметакрилата триэтиленгликоля (ТГМ-3) типа I получали обычной полимеризацией при 70 °С, [ПБ] = $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л и соотношении исходных сомономеров 1 : 1; сополимеры II – полимеризацией смесей сомономеров того же состава с системой пероксид бензоила – 2,2,6,6-тетраметилпиперидил-1-оксид ($\text{>NO}\cdot$) ([ПБ] = $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л и $[\text{>NO}\cdot] = 3,3 \cdot 10^{-3}$ моль/л).

Полимеры ТГМ-3 типа I получены обычной ТРП при 90 °С и [ДАК] = $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, а полимеры II – ТРП в режиме живых цепей при 90 °С с каталитической системой тетраметилтиурамдисульфид – CuBr_2 – ДАК с концентрацией компонентов $2 \cdot 10^{-2}$, $1 \cdot 10^{-2}$ и $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л соответственно. Для всех образцов полимеров конверсию S контролировали денситометрически и калориметрически, для сополимеров – также ИК-спектроскопией [69]. Очевидно, что сопоставление свойств образцов (со)полимеров типа I и II имеет смысл только в случае одинаковых конверсий S (рис. 3.8 и 3.9). Для дальнейшего исследования свойств отбирали

только те образцы, для которых сходимость по C , измеренной различными методами, не превышала 3 % (если $C \approx 90$ %) или 5 % (если $C \leq 80$ %).

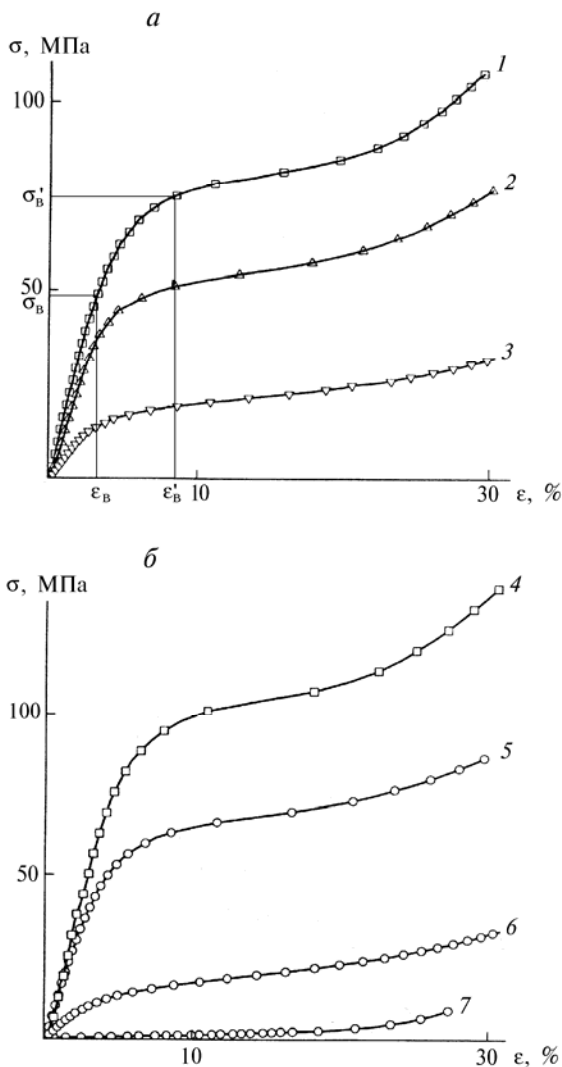


Рис. 3.8. Зависимость деформации сжатия ϵ от напряжения σ для сополимеров типа I (1–3) и II (4–7)

$T = 20$ °C. Скорость деформации 10^{-3} с^{-1} . $C = 0,72$ (1); $0,78$ (2); $0,85$ (3); $0,71$ (4); $0,79$ (5); $0,86$ (6) и $0,95$ (7)

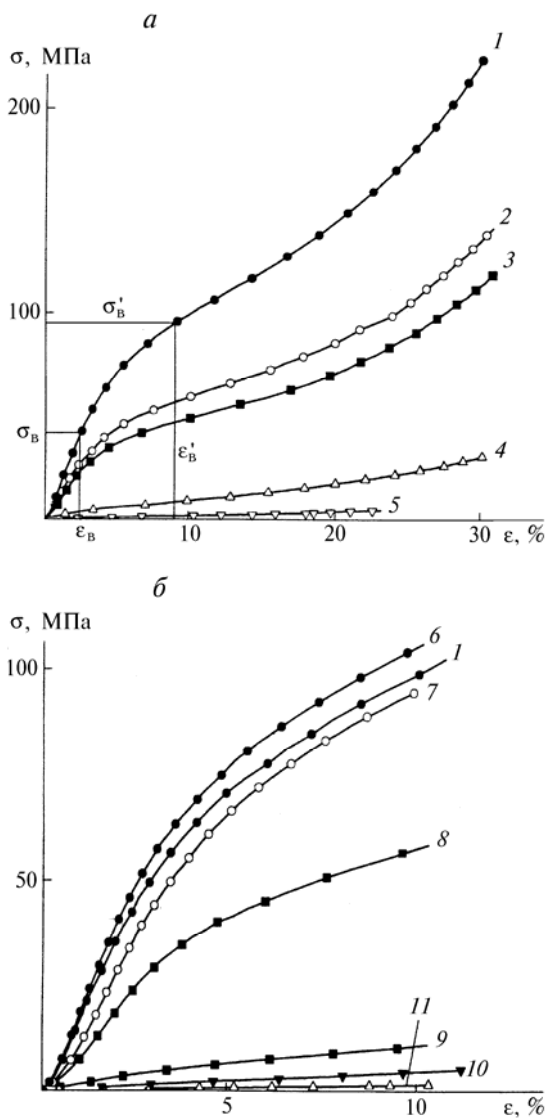


Рис. 3.9. Зависимость деформации сжатия ε от напряжения σ для полимеров I (1, 6–11) и II (2–5) при 20 °С и различных конверсиях $C = 0,77$ (1); 0,80 (2); 0,79 (3); 0,62 (4); 0,47 (5); 0,81 (6); 0,79 (7); 0,79 (8); 0,64 (9); 0,53 (10) и 0,40 (11). Скорость деформации 10^{-3} с^{-1}

Термомеханические исследования (со)полимеров проводили на прецизионной установке УИП-70М, физико-механические свойства — на рычажном динамометре в режиме одноосного сжатия. Сорбцию низкомолекулярных веществ (со)полимерами осуществляли в атмосфере насыщенного пара при 20 °С.

На рис. 3.8 и 3.9 представлены диаграммы одноосного сжатия со скоростью 10^{-3} с^{-1} полимеров и сополимеров ТГМ-3 с различной конверсией. Характеристическими параметрами в данном случае являются наклон начального линейного участка (модуль упругости E_1), начало отклонения от линейности (точки σ_b , ε_b) — переходная область от стеклообразного состояния к вынужденно-эластическому, конец переходной области (точки σ'_b , ε'_b) и наклон второго линейного участка (модуль вынужденной эластичности E_2). Для густосетчатых стеклообразных полимеров точки σ_b , ε_b , как правило, коррелируют с прочностью и деформацией разрушения при одноосном растяжении [65].

При сопоставлении образцов сополимеров типа I и II с близкими величинами C (рис. 3.8) видно, что при ТРП в режиме живых цепей образуются структуры более эластичные (с меньшим сопротивлением деформированию): при $C = 0,85$ начальные модули упругости E_1 практически одинаковы, однако далее развитие

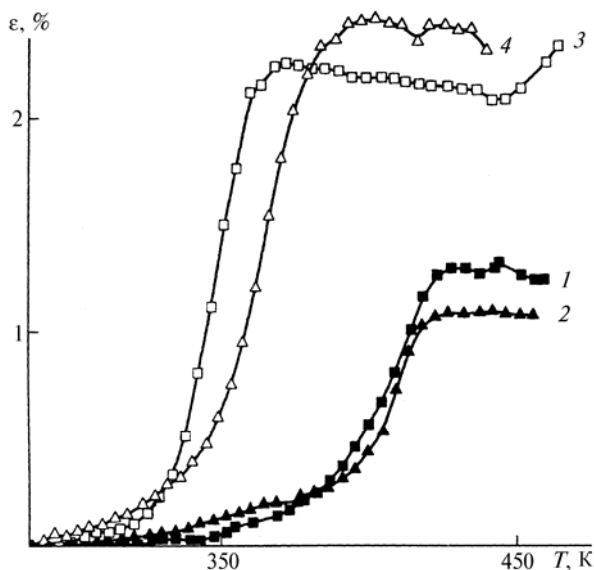


Рис. 3.10. Термомеханические кривые для сополимеров типа I (1, 2) и II (3, 4): $C = 0,78$ (1); 0,85 (2); 0,79 (3) и 0,86 (4)

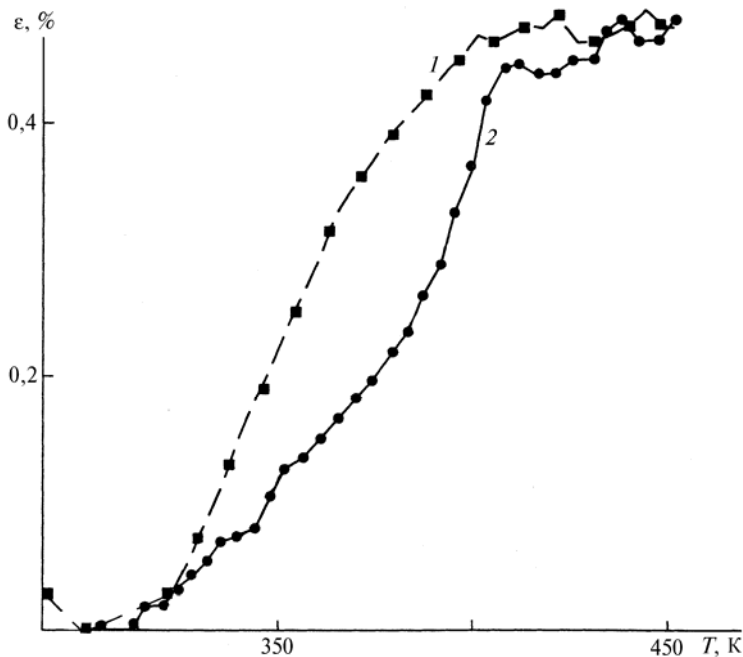


Рис. 3.11. Термомеханические кривые для полимеров I (1) и II (2):
 $C = 0,77$ (1) и $0,80$ (2)

деформационного процесса в сторону вынужденной эластичности для образцов II протекает более активно; отклонение от линейной зависимости $\sigma(\varepsilon)$ начинается при меньших значениях σ_v (индексом "в" обозначено начало переходной области к вынужденной эластике). Соответственно эффективный модуль упругости σ/ε в области $\sigma > \sigma_v$ уменьшается с ростом ε значительно быстрее также для образцов II. Из сопоставления кривых $\sigma = f(\varepsilon)$ полимеров типа I и II с близкими величинами C (рис. 3.9) видно, что образцы II обладают более высоким уровнем молекулярной подвижности (меньшей жесткостью): оба модуля упругости E_1 и E_2 при одинаковых C для образцов типа II существенно ниже, чем для образцов типа I.

Термомеханические кривые сополимеров типа I и II (рис. 3.10) резко различаются как температурой стеклования, которая для сополимеров I смещена в высокотемпературную область на 40–50 градусов, так и упругостью высокоэластического состояния: податливость (прямо пропорциональна величине деформации ε) – плато на термомеханических кривых, в случае полимеров II, по-

лученных ТРП в режиме живых цепей, вдвое выше, чем для сополимеров I, синтезированных в режиме обычной ТРП. ТРП в режиме живых цепей заметно трансформирует профиль термомеханической кривой полимеров ТГМ-3 (рис. 3.11): резко становится выход на плато высокоэластичности (в области 25 °С) и увеличивается высота плато (уменьшается модуль упругости в высокоэластичном состоянии). Однако при этом сохраняется главная особенность густосетчатых полимеров, образующихся в радикально-инициированных процессах: ширина (ΔT) переходной области от стеклообразного состояния к высокоэластическому (α -переход) остается чрезвычайно большой ($\Delta T = 75^\circ$ для образцов II и I; для сравнения в случае густосетчатых полиэпоксидов $\Delta T = 10\text{--}20^\circ$).

Если полагать, что режим живых цепей действительно приводит к существенной модификации густосетчатой структуры как на топологическом (уменьшение вероятности циклизации), так и на морфологическом (уменьшение степени зернения) уровнях, то в этом случае слишком большую величину ΔT следует считать проявлением каких-то структурных особенностей, не связанных с микронеоднородностью. Не исключено, что эти особенности обусловлены спецификой пространственной локализации узлов сетки: они очень жестко связаны карбоцепями в "гирлянды" (узел от узла отделен лишь коротким звеном $-\text{CH}_2-$). При этом α -релаксантами (фрагментами структуры, размораживание которых ответственно за α -переход) служат звенья таких "гирлянд". Поскольку звенья содержат в боковом обрамлении межцепные мостики (сшивки) и циклы различной величины, их релаксационная способность различается, и таким путем образуется набор разнотипных α -релаксантов, обеспечивающих достаточную ширину переходной области ΔT .

Метод диффузионного (сорбционного) зондирования (со)полимеров молекулами низкомолекулярных веществ [66, с. 82] также обнаружил различие в структуре (со)полимеров типа I и II. Оказалось, что как скорость диффузии, так и предельная сорбция паров бензола в случае сополимеров типа II несоизмеримо выше, чем для сополимеров I (рис. 3.12). Следует отметить, что термодинамическое сродство молекул сорбата сильно влияет на величину предельной (равновесной) сорбции, а размер молекул – на скорость диффузии. Для ацетона (ухудшенное по сравнению с бензолом сродство, меньший размер молекул) оказалось, что диффузионные и сорбционные параметры полимеров I и II являются менее характеристическими при структурно-физическом тестировании (рис. 3.13). О более высоком уровне молекулярной подвижности в полимерах II ТГМ-3 свидетельствуют результаты

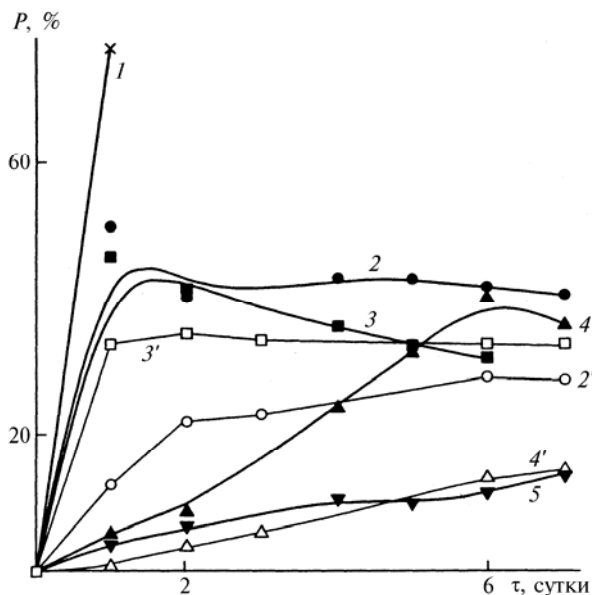


Рис. 3.12. Кинетические кривые сорбции бензола сополимерами типа II (1–5) и I (2'–4')

$T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$. $C = 0,5$ (1); $0,71$ (2); $0,72$ (2'); $0,79$ (3); $0,78$ (3'); $0,86$ (4); $0,85$ (4') и $0,95$ (5)

диффузионно-сорбционного зондирования молекулами бензола (рис. 3.14): скорость диффузии паров бензола и предельная сорбция для полимеров I несопоставимо ниже, чем для полимеров II (сравните группу кривых 1–3 с кривой 4).

На основании данных диффузионно-сорбционного зондирования можно сделать вывод, что эффективная густота (плотность) макромолекулярной сетки при переходе ТРП в режим живых цепей уменьшается. Этот вывод согласуется с результатами физико-механического и термомеханического тестирования: уменьшение значений модулей упругости в вынужденно-эластическом и высокоэластическом состояниях для (со)полимеров II суть отражение пониженной густоты сетки.

Этот результат (более высокий уровень молекулярной подвижности в живых густосетчатых структурах) может показаться парадоксальным, так как трансформация цепного механизма роста сетчатых макромолекул в ступенчатый при переходе в режим живых цепей резко снижает вероятность циклизации [67]. Имеется в виду образование малых циклов за счет соседних "подвешенных" двойных связей в обрамлении главных карбоцепей.

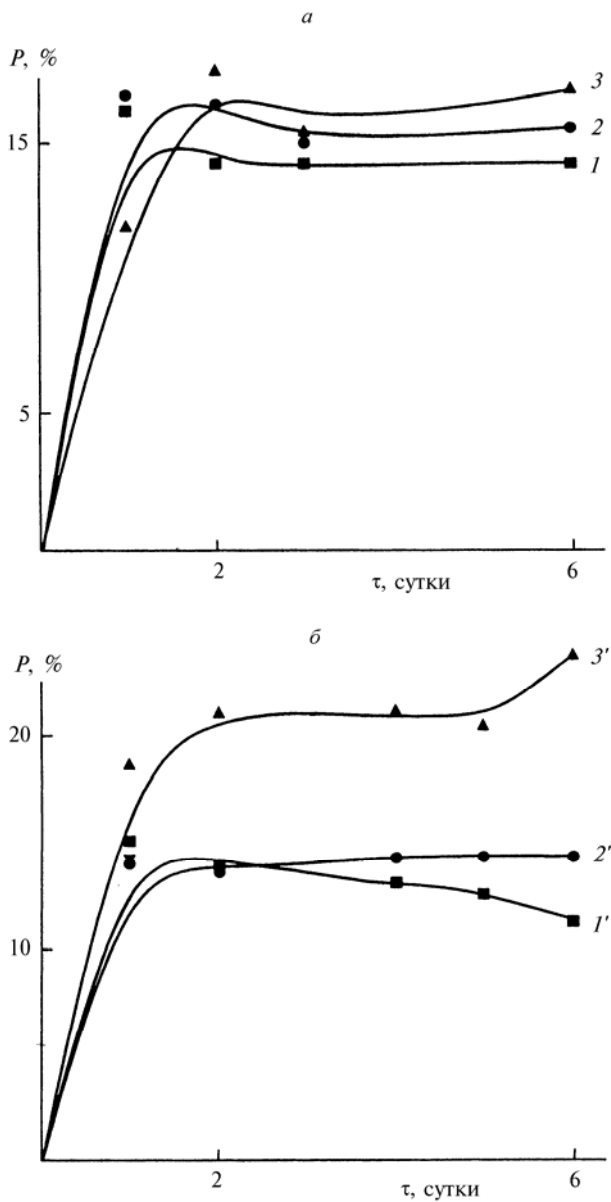


Рис. 3.13. Кинетические кривые сорбции ацетона сополимерами типа I (*a*) и II (*б*):

$T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$. $C = 0,72$ (1); $0,78$ (2); $0,85$ (3); $0,71$ (1'); $0,79$ (2') и $0,86$ (3')

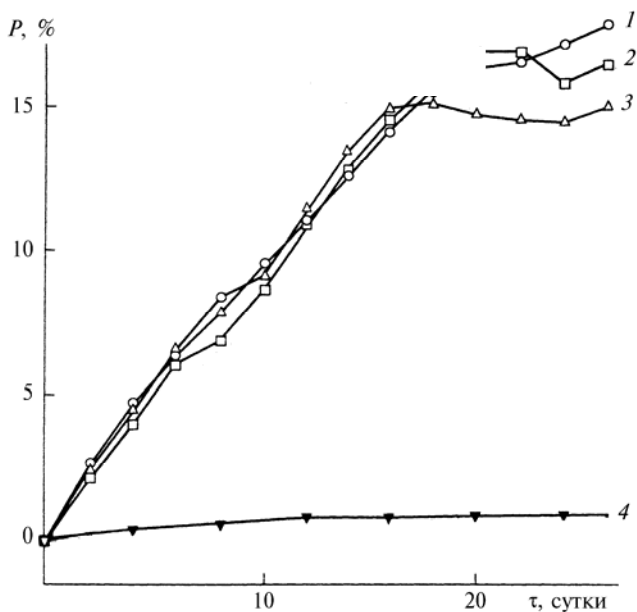


Рис. 3.14. Кинетические кривые сорбции бензола полимерами II (1–4)
 $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$. $C = 0,82$ (1); $0,83$ (2); $0,80$ (3) и $0,85$ (4)

Объяснение этого парадокса, по-видимому, заключается в следующем.

Вероятнее всего, различие в свойствах (со)полимеров типа I и II связано с их структурными особенностями на морфологическом уровне. Различие сополимеров I и II на топологическом уровне, как причина различия свойств этих сополимеров, маловероятно. Наоборот, топологическая дефектность густосетчатых сополимеров при ТРП в режиме живых цепей уменьшается, поскольку снижается вероятность циклизации – побочного процесса, уменьшающего объемную концентрацию межцепных сшивок. Улучшение топологии сетки (уменьшение концентрации дефектов типа малых циклов) обусловлено встраиванием звеньев стирола, снижающего вероятность циклизации.

Цепной характер обычной ТРП является причиной возникновения особой морфологической структуры густосетчатых полимеров – нанодисперсии частиц микрогеля (зерен), срастающихся на конечной стадии полимеризации в микрогетерогенный зернистый монолит (см. главу 1). Зерна в такой структуре могут играть роль усиливающего наполнителя подобно саже в каучуке. Введение усиливающих наполнителей, как известно, приводит к резкому

росту эффективной плотности полимерной сетки за счет взаимодействия частиц наполнителя с полимерной матрицей, которая проявляется в виде дополнительных узлов, связывающих полимерные цепи. Поэтому в полимере типа I густота сетки оказывается аномально завышенной. Причем, надо полагать, аномальное завышение так велико, что перекрывает потерю узлов сетки, вызванную циклизацией. При переходе от цепного механизма обычной ТРП к ступенчатому механизму ТРП в режиме живых цепей зернистость (микрогетерогенность) (со)полимеров нивелируется с соответствующим понижением эффективной плотности полимерной сетки в (со)полимерах типа II.

Исследование молекулярной подвижности полимеров типа I и II ТГМ-3 осуществлялось также методом радиационного зондирования [66, с. 44; 68] по кинетике гибели метакрилатных радикалов-носителей цепи, стабилизированных в полимерных матрицах. Радикалы генерировались облучением образцов полимеров γ -радиацией ^{60}Co (доза 2 Мрад, одинаковая для полимеров I и II). Из рис. 3.15 видно, что температурные зависимости констант скорости квадратичного обрыва k_o стабилизированных метакрилатных радикалов (в координатах уравнения Аррениуса) различны для полимеров I и II: в случае полимеров II уравнение Аррениуса

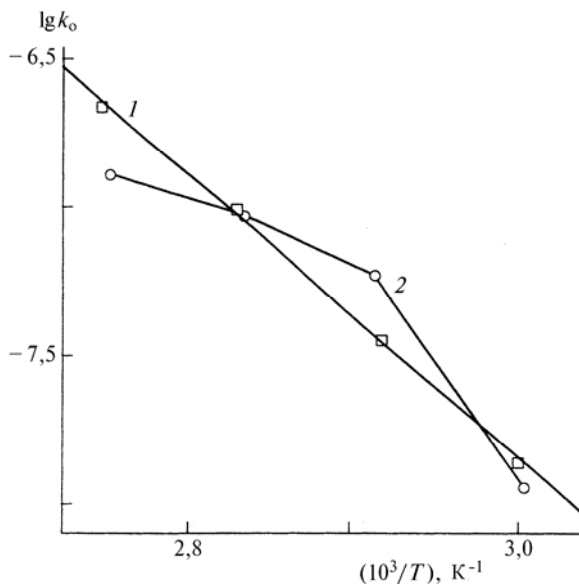


Рис. 3.15. Температурная зависимость константы скорости гибели k_o метакрилатных радикалов в облученных ^{60}Co полимерах I (1) и II (2). $D = 2$ Мрад

Таблица 3.2

**Свойства полимеров диметакрилата триэтиленгликоля
и его сополимеров со стиролом (типа I и II)**

Свойства полимеров и сополимеров	Полимеры типа		Сополимеры типа	
	I	II	I	II
Модуль упругости E , МПа	2120	1330	$\frac{1650}{1310}$	$\frac{1490}{400}$
Напряжение σ при деформации $\varepsilon = 10\%$, МПа	104	59,0	$\frac{77,1}{52,3}$	$\frac{62,8}{17,0}$
Скорость диффузии W_q паров бензола при 25 °С, % за 1 ч	$1,24 \cdot 10^{-3}$	0,42	$\frac{0,14}{1,38}$	$\frac{0,22}{2,00}$
Сорбция паров бензола за 24 ч при 25 °С, %	< 1	16,5	$\frac{15}{35}$	$\frac{38}{46}$
Температурная зависимость константы скорости рекомби- нации	Линей- ная	Нели- нейная	–	–

Примечания. 1. Полимеры (сополимеры) типа I и II получены обычной ТРП и ТРП в режиме живых цепей соответственно. 2. Физико-механические испытания проведены в режиме одноосного сжатия со скоростью деформации $\dot{\varepsilon} = 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ на образцах полимеров с конверсией $C = 80 \pm 2\%$; для сополимеров над чертой значение свойства при $C = 85 \pm 2\%$, под чертой – при $C = 78 \pm 2\%$.

не выполняется. Это означает, что с изменением температуры происходит перестройка тех элементов сетчатой структуры, молекулярная подвижность которых контролирует трансляционную диффузию стабилизированных радикалов. По-видимому, в процессе ТРП в режиме живых цепей образуется менее стабильная структура, более чувствительная к тепловому воздействию.

Характеристические свойства полимеров диметакрилата триэтиленгликоля и его сополимеров со стиролом (типа I и II) наглядно представлены в табл. 3.2. Видно, что трансформация обычной ТРП в ТРП в режиме живых цепей приводит к резкому изменению свойств: модуль упругости уменьшается как в стеклообразном, так и в высокоэластическом состоянии, температура стеклования уменьшается на 40–50 градусов, скорость диффузии растворителей и их равновесная сорбция возрастают, меняется закон (вид функции) температурной зависимости константы скорости квадратичной гибели стабилизированных свободных радикалов.

Итак, метод ТРП в режиме живых цепей как инструмент макромолекулярного дизайна эффективен для получения сетчатых макромолекулярных структур с повышенным уровнем молекулярной подвижности, использующихся, например, в гель-хроматографии или как материалы с повышенной релаксационной способностью. Причиной изменения свойств является, по-видимому, отсутствие или низкая концентрация усиливающих микрообъемов с очень высокой плотностью сетки (зерен) в сетчатых полимерах, полученных ТРП в режиме живых цепей.

Другим направлением макромолекулярного дизайна в области ТРП в режиме живых цепей является синтез гиперразветвленных полимеров (ГРП). В этом направлении, успешно развивающемся в последнее десятилетие, получены чрезвычайно важные результаты, поскольку оказалось, что режим живых цепей обеспечивает наибольшую степень структурной регулярности макромолекул ГРП, максимально сближающий статистические ГРП с идеально регулярными дендримерами. Эти результаты описаны в главе 7.

ЛИТЕРАТУРА

1. Королев Г. В., Марченко А. П. Успехи химии. 2000. Т. 69, № 5. С. 447.
2. Szwarc M., Levy M., Milkovich R. // J. Am. Chem. Soc. 1956. V. 78, № 11. P. 2656.
3. Баграсарьян Х. С. Теория радикальной полимеризации. М.: Наука, 1966.
4. Лагунов В. М., Смирнов Б. Р., Королев Г. В. и др. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29, № 7. С. 1442.
5. Nair C. P. R., Clouet G., Brossas J. // J. Macromol. Sci. A. Polym. Chem. 1988. V. 25, № 10. P. 1089.
6. Georges M. K., Veregin R. P. N., Kazmaier P. M., Hamer G. K. // Polym. Mater. Sci. Eng. 1993. V. 68, № 1. P. 6.
7. Hawker C. J. // J. Am. Chem. Soc. 1994. V. 116, № 24. P. 1185.
8. Gatala J. M., Rubel F., Hammouch S. O. // Macromolecules. 1995. V. 28, № 24. P. 8441.
9. Puts R. D., Sogah D. Y. // Macromolecules. 1996. V. 29, № 9. P. 3323.
10. Hawker C. J. // Angew. Chem. Int. Ed. Eng. 1995. B. 34, № 13–14. S. 1456.
11. Georges M. K., Veregin R. P. N., Kazmaier P. M., Hamer G. K. // Macromolecules. 1993. V. 26, № 11. P. 2987.
12. Georges M. K., Kee R. A., Veregin R. P. N., Hamer G. K., et al. // J. Phys. Org. Chem. 1995. V. 8, № 4. P. 301.
13. Matyjaszewski K., Gaynor S., Gresta D., et al. // J. Phys. Org. Chem. 1995. V. 8, № 4. P. 306.
14. Greszta D., Matyjaszewski K. // Macromolecules. 1996. V. 29, № 25. P. 7661.
15. Barclay G. G., Hawker C. J., Ito H., et al. // Macromolecules. 1998. V. 31, № 4. P. 1024.

16. Kazmaier P. M., Daiton K., Georges M. K., et al. // *Macromolecules*. 1997. V. 30, № 8. P. 2228.
17. Ide N., Fukuda T. // *Macromolecules*. 1997. V. 30, № 15. P. 4268.
18. Listigovers N. A., Georges M. K., Odel P. G., Keoshkerian B. // *Macromolecules*. 1996. V. 29, № 27. P. 8992.
19. Bohrusch J., Wendler U., Jaeger W. // *Macromol. Rapid Commun*. 1997. V. 18, № 11. P. 975.
20. Baethge H., Butz S., Schmidt-Naake G. // *Macromol. Rapid Commun*. 1997. V. 18, № 10. P. 911.
21. Fukuda T., Terauchi T., Goto A., et al. // *Macromolecules*. 1996. V. 29, № 8. P. 3050.
22. Marestin C., Noël C., Guyot A., Claverie J. // *Macromolecules*. 1998. V. 31, № 12. P. 4041.
23. Веденеев В. И., Гурвич Л. В., Кондратьев В. Н. и др. Энергии разрыва химических связей. М.: Изд-во АН СССР, 1962.
24. Fukuda T., Terauchi T., Goto A., et al. // *Macromolecules*. 1996. V. 29, № 20. P. 6393.
25. Fischer H. // *Macromolecules*. 1997. V. 30, № 19. P. 5666.
26. Greszta D., Matyjaszewski K. // *Macromolecules*. 1996. V. 29, № 17. P. 5239.
27. He J., Zhang H., Chen J., Yang Y. // *Macromolecules*. 1997. V. 30, № 25. P. 8010.
28. Wang J.-S., Matyjaszewski K. // *J. Am. Chem. Soc.* 1995. V. 117, № 20. P. 5614.
29. Гришин Д. Ф., Семеньчева Л. Л. // *Успехи химии*. 2001. Т. 70, № 5. С. 496.
30. Curran D. F. *Comprehensine Organic Synthesis*. Vol. 4. Eds. Trost B. M., Fleming T. Oxford: Pergamon Press, 1991. P. 175.
31. Ship D. A., Matyjaszewski K. // *Macromolecules*. 1999. V. 32, № 9. P. 2948.
32. Wang J.-L., Grimaud T., Matyjaszewski K. // *Macromolecules*. 1997. V. 30, № 21. P. 6507.
33. Qiu J., Gaynor S. G., Matyjaszewski K. // *Macromolecules*. 1999. V. 32, № 9. P. 2872.
34. Percec V., Barboiu B. // *Macromolecules*. 1995. V. 28, № 23. P. 7970.
35. Percec V., Barboiu B., Neumann A., et al. // *Macromolecules*. 1996. V. 29, № 10. P. 3665.
36. Malmstrom E., Hawker C. // *J. Macromol. Chem. Phys.* 1998. V. 199, № 6. P. 923.
37. Yamada K., Miyazaki M., Ohno K., Fukuda T., et al. // *Macromolecules*. 1999. V. 32, № 2. P. 290.
38. Xia J., Matyjaszewski K. // *Macromolecules*. 1997. V. 30, № 25. P. 7692.
39. Percec V., Kim H.-J., Barboiu B. // *Macromolecules*. 1997. V. 30, № 26. P. 8526.
40. Patten T. E., Xia J., Abernathy T. A., Matyjaszewski K. // *Science*. 1996. V. 272, № 5263. P. 866.
41. Otsu T., Matsumoto A. // *Adv. Polym. Sci.* 1998. V. 136, № 1. P. 75.
42. Matyjaszewski K. *Controlled Radical Polymerisation*. Oxford: University Press, 1998.

43. *Matyjaszewski K.* Controlled/Living Radical Polymerisation. Oxford: Oxford University Press, 2000.
44. *Королев Г. В., Кочнева И. С., Бакова Г. М. и др.* // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43, № 5. С. 784.
45. *Королев Г. В., Кочнева И. С., Бакова Г. М. и др.* // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44, № 9. С. 1484.
46. *Королев Г. В., Бакова Г. М., Березин М. П. и др.* // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45, № 1. С. 33.
47. *Ide N., Fukuda T.* // Macromolecules. 1997. V. 30, № 15. P. 4268.
48. *Ide N., Fukuda T.* // Macromolecules. 1999. V. 32, № 1. P. 95.
49. *Kannurpatti A. R., Lu S. X., Bunker G. M., Bowman C. N.* // Macromolecules. 1996. V. 29, № 23. P. 7310.
50. *Kannurpatti A. R., Anderson K. J., Anseth J. W., Bowman C. N.* // J. Polym. Sci. B. Polym. Phys. 1997. V. 35, № 14. P. 2297.
51. *Kannurpatti A. R., Anseth J. W., Bowman C. N.* // Polymer. 1998. V. 39, № 12. P. 2507.
52. *Tsoukatos T., Pispas S., Hadjichristidis N.* // J. Polym. Sci. A. Polym. Chem. 2001. V. 39, № 2. P. 320–325.
53. *Pasquale A. J., Long T. E.* // J. Polym. Sci. A. Polym. Chem. 2001. V. 39, № 1. P. 216–223.
54. *Амосова С. В., Бирюкова Е. И., Бродская Э. И. и др.* // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46, № 3. С. 484.
55. *Yu O., Zeng F., Zhu S.* // Macromolecules. 2001. V. 34, № 6. P. 1612.
56. *Fukuda T., Kubo K., Ma Y.-D.* // Prog. Polym. Sci. 1992. V. 17, № 7. P. 875.
57. *Beresniewitz A.* // J. Polym. Sci. 1959. V. 39, № 1. P. 63.
58. *Каранетян З. А., Смирнов Б. А.* // Высокомолек. соед. 1987. Т. 29, № 10. С. 2102.
59. *Хэм Д.* Сополимеризация. М.: Химия, 1971.
60. *Королев Г. В., Махонина Л. И.* // Высокомолек. соед. А. 1968. Т. 10, № 2. С. 245.
61. *Берлин А. А., Кефели Т. Я., Королев Г. В.* Полиэфиракрилаты. М.: Наука, 1971.
62. *Королев Г. В., Иржак Т. Ф., Иржак В. И.* // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43, № 6. С. 970.
63. *Королев Г. В., Смирнов Б. Р., Болховитинов А. Б.* // Высокомолек. соед. 1962. Т. 4, № 11. С. 1660.
64. *Творогов Н. Н., Королев Г. В.* // Высокомолек. соед. 1964. Т. 6, № 6. С. 1006.
65. *Moloney A. C., Kausch H. H., Stieger H. R.* // J. Mater. Sci. 1983. V. 18, № 1. P. 208.
66. *Берлин А. А., Королев Г. В., Кефели Т. Я., Сивергин Ю. М.* Акриловые олигомеры и материалы на их основе. М.: Химия, 1983.
67. *Королев Г. В., Иржак Т. Ф., Иржак В. И.* // Хим. физика. 2002. Т. 21, № 2. С. 58.
68. *Лагунов В. М., Березин М. П., Королев Г. В. и др.* // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27, № 10. С. 2056.
69. *Курмаз С. В., Рошупкин В. П., Кочнева И. С.* // Пластмассы. 2002, № 3. С. 34.

КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ТРЕХМЕРНОЙ РАДИКАЛЬНОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Радикальная сополимеризация полинепредельных олигомеров с винильными мономерами как метод получения сетчатых сополимеров используется давно и продуктивно [1]. Сополимеризация устраняет ряд недостатков, присущих сетчатым гомополимерам. За последнее десятилетие отмечен рост применения сетчатых сополимеров, в том числе и в сфере высоких технологий (см. обзоры [1–3]). Это интенсифицировало исследования трехмерной радикальной сополимеризации, выдвинув на передний план проблему макромолекулярного дизайна сетчатых сополимеров – направленного синтеза таких сополимеров с прогнозируемой структурой и свойствами, которые требуются в конкретной области практического применения.

В цикле систематических работ [4–7] изучена сополимеризация и свойства сополимеров полинепредельных (сеткообразующих) олигомеров с винильными мономерами и установлено, какие кинетические особенности трехмерной радикальной сополимеризации (ТРСП) и какие свойства сетчатых сополимеров являются базовыми для макромолекулярного дизайна. Кинетические результаты этого цикла работ подробно представлены в настоящей главе, а базовые свойства сетчатых сополимеров – в главе 6.

4.1. КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ТРЕХМЕРНОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОЛИГОМЕРА С ВИНИЛЬНЫМИ МОНОМЕРАМИ

Чтобы кинетические базовые данные обладали достаточным уровнем обобщения, необходимо сформировать представительный ряд объектов исследования. Такой ряд был сформирован следующим образом [4]. В качестве полинепредельного олигомера M_1 выбран диметакрилат триэтиленгликоля, широко применяемый олигомер ТГМ-3, а в качестве M_2 использовали виниловые мономеры, обеспечивающие различные наборы констант сополимеризации r_1 и r_2 . Это обеспечивало различные типы микроструктуры образующихся сополимеров: чередующуюся (стирол, $r_1 \approx 0,5 < 1$, $r_2 \approx 0,5 < 1$), с тенденцией к образованию блоков (бутилакрилат (БА), $r_1 \approx 2 > 1$, $r_2 \approx 0,5 < 1$) и блок-привитую (винилацетат (ВА) $r_1 \approx 20 \gg 1$, $r_2 \approx 0,05 \ll 1$). Кроме того, в M_2 при неизменной при-

роде кратной связи (метакрилатная) был проварьирован объем экранирующего заместителя (от $-\text{CH}_3$ в ММА до $-\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ в додецил-метакрилате).

Кинетику ТРСП изучали методом прецизионной изотермической калориметрии (60 °С, инициатор ДАК и добавка сильно-го ингибитора 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксида для предотвращения спонтанной полимеризации исходной смеси) [4]. Для расчета скорости полимеризации и конверсии использовали молярную теплоту полимеризации $Q_2 = 58,8$ кДж/моль для метил-, бутил- и додецилметакрилатов; 71,6 кДж/моль для стирола; 77,4 кДж/моль для БА и 89,2 кДж/моль для ВА [8, 9]. Теплоту полимеризации ТГМ-3 Q_1 полагали равной теплоте полимеризации ММА (58,8 кДж/моль в расчете на одну двойную связь). Значения $Q_{1,2}$ для сополимеризации рассчитывали по аддитивной схеме: $Q_{1,2} = \alpha_1 Q_1 + \alpha_2 Q_2$, где α_1 и α_2 – молярные доли компонентов 1 и 2 в исходной смеси. Конверсию контролировали по плотности флотационным способом (в варианте денситометрического титрования) [10].

На рис. 4.1–4.5 представлены результаты кинетических измерений, выполненные калориметрическим методом. Очевидно, что при усреднении теплоты сополимеризации по аддитивной схеме вносится определенная погрешность, возрастающая с увеличением разности $Q_2 - Q_1$, что следует принимать во внимание при анализе данных для $M_2 = \text{стирол}$ ($Q_2 - Q_1 = (71,6 - 58,8)$ кДж/моль), $M_2 = \text{БА}$ ($Q_2 - Q_1 = (77,4 - 58,8)$ кДж/моль) и особенно для $M_2 = \text{ВА}$ ($Q_2 - Q_1 = (89,2 - 58,8)$ кДж/моль). В случае $M_2 = \text{стирол}$ наименьшая погрешность имеет место в области составов смесей $[M_1] : [M_2]$, близких к эквимоларным; в случае $M_2 = \text{ВА}$ погрешность остается достаточно большой при любых соотношениях $[M_1] : [M_2]$. На рис. 4.1–4.5 кинетические результаты представлены в координатах "конверсия (C) – время (τ)" и "приведенная скорость ($W/[M]$) – C ". Приведение скорости осуществлялось по текущей усредненной концентрации смеси мономеров.

На рис. 4.1, а, б приведены кинетические результаты для $M_2 = \text{стирол}$. Отчетливо видно, что повышение содержания сеткообразователя M_1 в сополимере оказывает очень сильное влияние как на стадии автоускорения, так и на стадии автоторможения: начало автоускорения (C_r) и положение максимума $W/[M]$ (C_{\max}) систематически смещаются в сторону меньших C . Очевидно, что с увеличением $[M_1]$ большее структурирование реакционной среды приводит к снижению уровня молекулярной подвижности в системе, контролирующего при $C \geq C_r$ квадратичный обрыв цепей, а при $C > C_{\max}$ и их рост [11–15]. Соответственно "замораживание" подвижности растущих цепей ускоряет процесс трехмерной

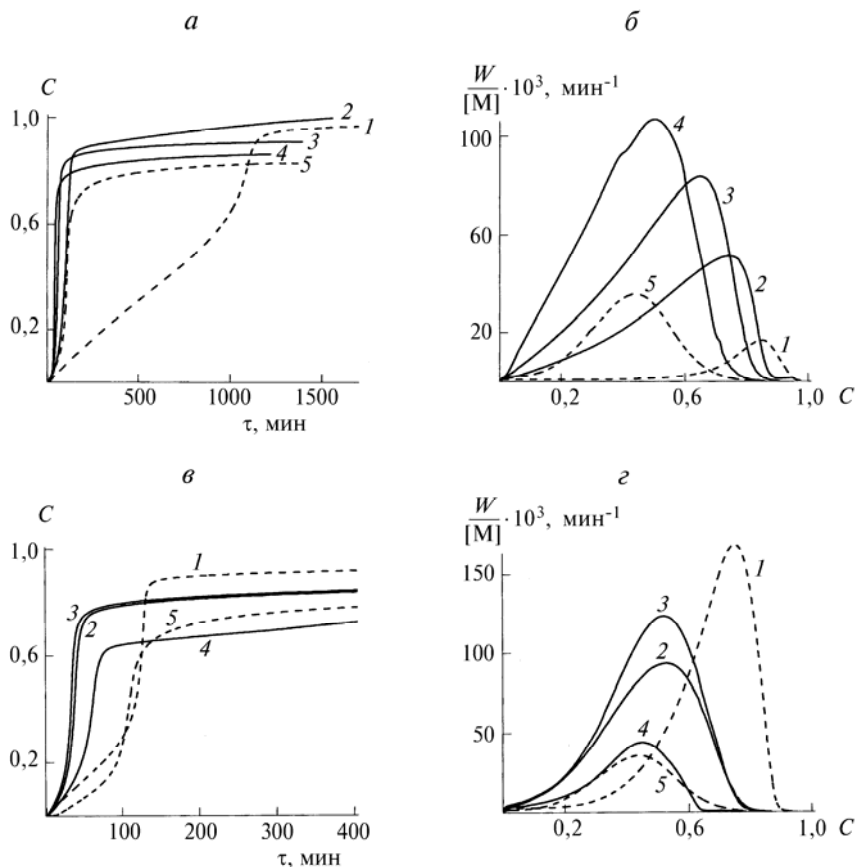


Рис. 4.1. Кинетика сополимеризации ТТМ-3 (M_1) со стиролом (M_2) (*a*, *б*) и метилметакрилатом (M_2) (*в*, *г*)

Молярное соотношение $[M_1]/[M_2]$: 0 : 1 (1); 1 : 3 (2); 1 : 1 (3); 3 : 1 (4) и 1 : 0 (5).
 $T = 60^\circ\text{C}$. $[\text{ДАК}] = 2 \cdot 10^{-2}$ моль/л

радикальной сополимеризации (стадия автоускорения), а “замораживание” подвижности двойных связей, наоборот, замедляет этот процесс (стадия автоторможения). В интервале $C_r < C < C_{\text{max}}$ ситуация для развития трехмерной радикальной сополимеризации наиболее благоприятна: обрыв цепей прогрессивно замедляется с увеличением C , а их рост еще не начал замедляться, так как элементарный акт роста лимитирован подвижностью низкомолекулярного (и, следовательно, более подвижного, чем цепь) мономера, для замораживания которой необходимо дости-

жение значительно более высоких $C = C_{\max} \gg C_r$. Следует отметить, что величину C_r условно определяли как конверсию, при которой происходит удвоение приведенной скорости $W/[M]$.

Чтобы убедиться, что увеличение реакционной способности при увеличении доли сеткообразующего мономера M_1 в исходной реакционной смеси действительно связано лишь с чисто физическими факторами, на рис. 4.2 представлены аналогичные результаты, отличающиеся лишь тем, что вместо сеткообразующего ТГМ-3 в качестве M_1 использован несеткообразующий (мононепредельный) мономер-аналог – ММА. Величина начальной скорости сополимеризации $(W/[M])_0$ в этом случае является мерой “истинной” (химической) реакционной способности смеси $M_1 + M_2$. Видно, что добавка 0,25 и даже 0,5 мол. долей ММА к стиролу на реакционную способность практически не влияет в отличие от ТГМ-3 (ср. с рис. 4.1, а, б). При этом известно, что реакционная способность метакрильной группы в диметакрилатах и ММА почти одинакова, что позволяет рассматривать их в этом смысле как мономеры-аналоги.

Замена $M_2 =$ стирол на $M_2 =$ ММА (рис. 4.1, в, г) приводит к качественно аналогичной картине, однако имеются количественные отличия: наивысший уровень автоускорения, мерой которого служит величина $(W/[M])_{\max}$, достигается при $[M_1] : [M_2] = 1 : 1$, а не $3 : 1$, как это имело место для стирола. В данном случае интерпретация результатов в рамках чисто физических эффектов представляется единственной, поскольку с позиций химической реакционной способности ТГМ-3 и ММА являются мономерами-аналогами.

Химическими аналогами ТГМ-3 являются и оба алкилметакрилата – БМА и ДМА (рис. 4.3), так как известно, что реакционная способность двойной связи в гомологическом ряду алкилметакри-

латов очень слабо изменяется с ростом длины алкильного заместителя, начиная от CH_3- (ММА) [9, 16].

Чтобы судить об эффективности алкильного заместителя как фактора, влияющего на кинетику процесса трехмерной радикальной полимеризации, на рис. 4.4 сопоставлены данные

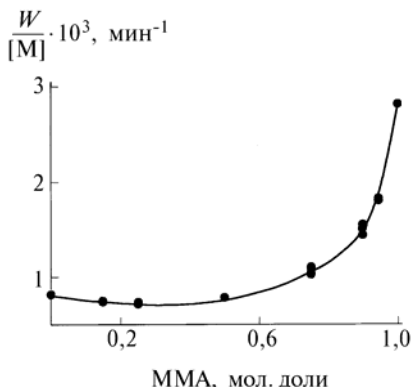


Рис. 4.2. Кинетика сополимеризации метилметакрилата со стиролом
 $T = 60^\circ \text{C}$. $[\text{ДАК}] = 2 \cdot 10^{-2}$ моль/л

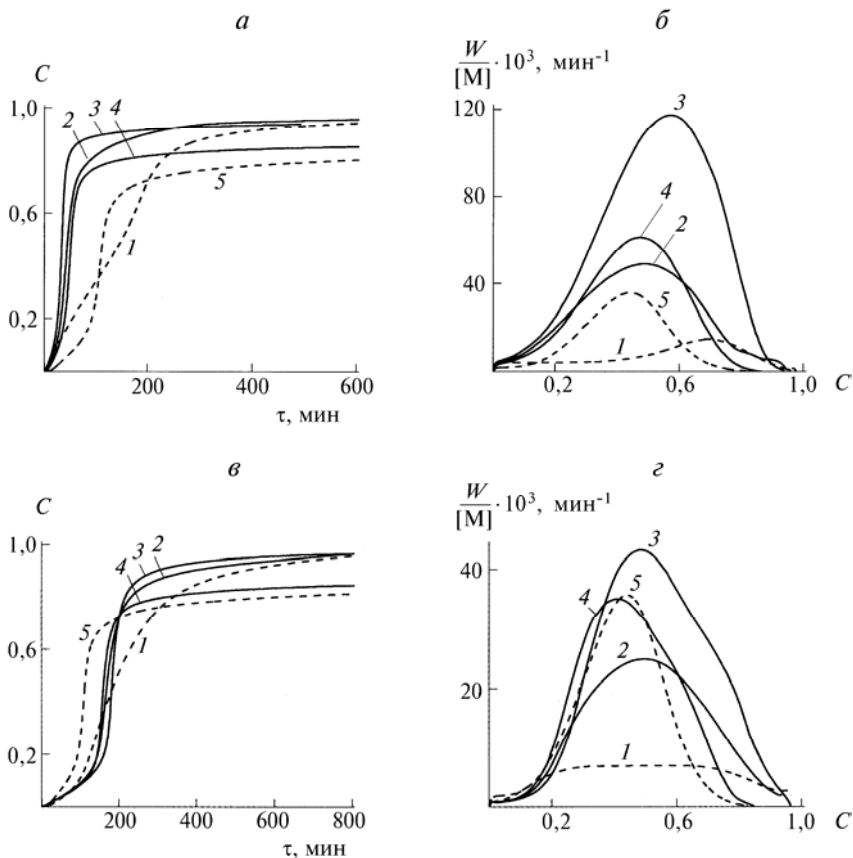
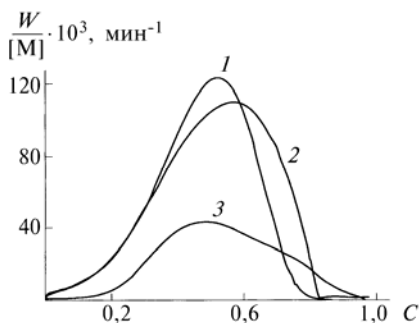


Рис. 4.3. Кинетика сополимеризации ТГМ-3 (M_1) с бутилметакрилатом (M_2) (а, б) и додецилметакрилатом (M_2) (в, г)

Молярное соотношение $[M_1] : [M_2]$: 0 : 1 (1); 1 : 3 (2); 1 : 1 (3); 3 : 1 (4); 0 : 1 (5).
 $T = 60^\circ \text{C}$. $[\text{ДАК}] = 2 \cdot 10^{-2}$ моль/л

Рис. 4.4. Кинетика сополимеризации ТГМ-3 (M_1) с винильными мономерами (M_2)

Молярное соотношение $[M_1] : [M_2] = 1 : 1$.
 Мономеры M_2 : 1 – ММА; 2 – БМА; 3 – ДМА. $T = 60^\circ \text{C}$. $[\text{ДАК}] = 2 \cdot 10^{-2}$ моль/л



для фиксированного соотношения мономеров в исходной смеси $[M_1] : [M_2] = 1 : 1$ для $M_2 = \text{ММА, БМА, ДМА}$. Видно, что с увеличением объема алкильного заместителя в M_2 резко возрастает влияние M_2 на стадии автоторможения: чем длиннее алкильная цепочка, тем при больших C происходит полное “замораживание” актов роста цепей ($W/[M] \rightarrow 0$). Это можно связать с действием звеньев M_2 как внутреннего пластификатора, увеличивающего молекулярную подвижность.

Отличительная особенность трехмерной радикальной сополимеризации в случае $M_2 = \text{ВА}$ (рис. 4.5, в, г) – выраженная двустадийность процесса. Первая стадия – обычная, она включает автоускорение с последующим автоторможением; вторая стадия начинается для эквимольной смеси при $C \approx 0,5$ и продолжается с почти постоянной скоростью до $C > 0,7$. По-видимому, эта вторая стадия не что иное, как процесс, близкий к гомополимеризации ВА, протекающий в структурированной густосетчатой матрице (в соответствии с $r_1 \ll 1$ и $r_2 \gg 1$). С учетом микрогетерогенности [12–15] матрица представляет собой структуру, включающую микрообласти с изрезанной сеткой (структурные дефекты). Возможно, что полимеризация ВА на второй стадии трехмерной радикальной сополимеризации протекает в дефектах, соответственно “залечивая” их. Тогда на первой стадии трехмерной радикальной сополимеризации ВА играет роль временного пластификатора (растворителя), и формирование густосетчатой матрицы происходит в необычных условиях.

В случае $M_2 = \text{ВА}$ тенденция к отклонению от статистического распределения M_1 и M_2 в цепях в сторону образования блоков, судя по величинам r_1 и r_2 , должна быть менее выражена, чем в случае $M_2 = \text{ВА}$, соответственно двустадийность процесса трехмерной радикальной сополимеризации не наблюдается (рис. 4.5, а, б).

Полученные кинетические данные хорошо согласуются с предположением об отрицательном влиянии мононепредельных мономеров на побочный процесс внутрицепного сшивания (циклизации). Действительно, циклизация в ходе трехмерной радикальной полимеризации является одной из причин возникновения микрогетерогенности в реакционной системе в виде частичек микрогеля, играющих роль автономных микрореакторов [12–15]. При этом автоускорение на начальных и средних стадиях полимеризационного процесса развивается по определенному закону, связанному со спецификой реакционной системы. Она заключается в том, что в периферических слоях частиц микрогеля создаются оптимальные условия для полимеризации с максимальной скоростью (в режиме гель-эффекта). Поэтому скорость полимеризации на стадии автоускорения пропорциональна суммарному объему

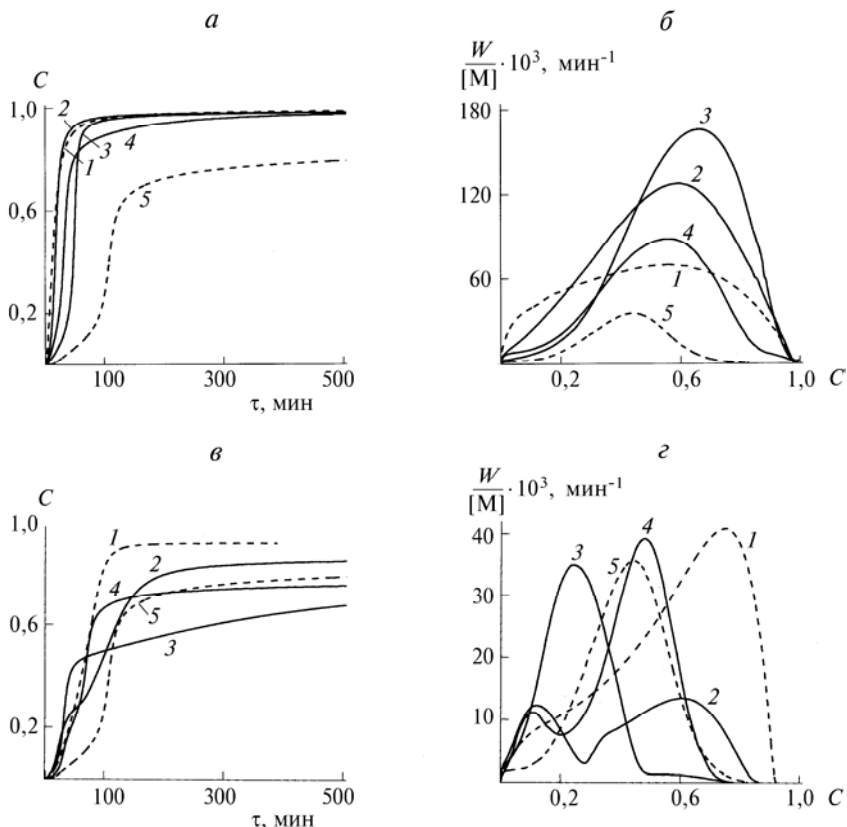


Рис. 4.5. Кинетика сополимеризации ТГМ-3 (M_1) с бутилакрилатом (M_2) (а, б) и винилацетатом (M_2) (в, г)

Молярное соотношение $[M_1]/[M_2]$: 0 : 1 (1); 1 : 3 (2); 1 : 1 (3); 3 : 1 (4); 0 : 1 (5).
 $T = 60^\circ\text{C}$. $[\text{ДАК}] = 2 \cdot 10^{-2}$ моль/л

всех периферических слоев и, соответственно, автоускорение развивается за счет увеличения этого суммарного объема вследствие роста размеров частиц микрогеля в ходе полимеризационного процесса до момента начала соприкосновения растущих частиц друг с другом, после чего суммарный реакционный объем начинает уменьшаться, скорость полимеризации проходит через максимум и режим автоускорения трансформируется в режим автоторможения (см. разд. 1.2.2 и 1.2.3). Следовательно, из-за циклизации и генерируемой ею микрогетерогенизации полимеризационный процесс протекать лишь в какой-то части реакционной среды, составляющей некую долю $\beta < 1$, равную отношению суммы объемов V_i

периферических слоев микрогелевых частиц к полному объему V полимеризационной системы. Очевидно, что полное подавление циклизации, сопровождающееся полной гомогенизацией реакционной системы, должно привести к росту скорости превращения на стадии автоускорения в β^{-1} раз. Поскольку толщина периферических слоев микрогелевых частиц достаточно мала [12–15] (по наиболее достоверным оценкам $0,1 \leq \beta \leq 0,3$ – табл. 2.1, разд. 2.2.2), подавление циклизации должно сопровождаться увеличением скорости полимеризации в 3–10 раз.

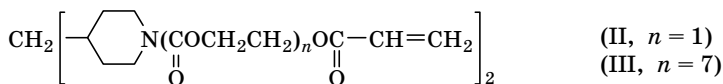
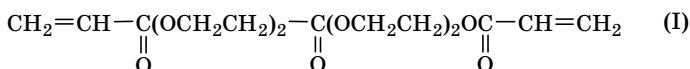
На рис. 4.1 и 4.3 значительное увеличение $W/[M]$ на стадии автоускорения (до точки максимума) наблюдается при минимальной ($[M_1] : [M_2] = 3 : 1$) добавке мононепредельного мономера M_2 в случае $M_2 =$ стирол (более чем в 3 раза; а при конверсии $C < 0,1$ даже в 10 раз) и при более высоких добавках ($[M_1] : [M_2] = 1 : 1$) для ММА и БМА (более чем в 2 раза, а при $C < 0,1$ – более чем в 3 раза). Звенья стирола, встраивающиеся в сополимерные цепи, оказались несоизмеримо более мощным препятствием для внутрицепного сшивания (циклизации), чем звенья ММА и БМА. Вероятно, это связано и с типом распределения M_2 в цепях ($r_1 < 1$, $r_2 < 1$, тенденция к чередованию), и с экранирующим эффектом фенильных заместителей. Роль объема заместителя при экранировании отчетливо прослеживается при сравнении кривых 4 и 5 на рис. 4.1, в, г и 4.3, а, б: при минимальной добавке M_2 (кривые 4) увеличение $W/[M]$ на стадии автоускорения в случае более объемистого заместителя $-C_4H_9$ (БМА) значительно выше, чем в случае $-CH_3$ (ММА). Слишком большой объем заместителя, $-C_{12}H_{25}$ (ДМА), по-видимому, провоцирует структурные осложнения типа мицеллообразования, и поэтому кинетические данные, представленные на рис. 4.3, в, г, не укладываются в закономерность, рассмотренную выше.

В заключение следует еще раз подчеркнуть, что нетривиальность полученных кинетических результатов состоит в том, что в определенном диапазоне составов $[M_1] : [M_2]$ разбавление сеткообразующего мономера M_1 несеткообразующим мономером M_2 приводит к изменению эффективной реакционной способности смеси $M_1 + M_2$ в направлении, противоречащем изменению ее истинной (химической) реакционной способности. Например, эффективная реакционная способность смеси повышается в диапазоне $[M_1] : [M_2] = 1 : 0 - 3 : 1$ с увеличением содержания стирола, в то время как химическая реакционная способность при этом, наоборот, падает; в случае смеси диметакрилат – метакрилат эффективная реакционная способность в диапазоне $[M_1] : [M_2] = 1 : 0 - 1 : 1$ возрастает, в то время как химическая реакционная способность остается неизменной.

4.2. ЭВОЛЮЦИЯ СОСТАВА СОПОЛИМЕРОВ ПО ХОДУ ТРЕХМЕРНОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОЛИГОМЕРОВ С ВИНИЛЬНЫМ МОНОМЕРОМ

В настоящем разделе приведены результаты детального исследования сополимеризации метилметакрилата ($\text{MMA} \equiv \text{M}_1$) с диакрилатами (M_2) [5]. Чтобы использовать полученные результаты для макромолекулярного дизайна, особое внимание было уделено установлению зависимостей состава сополимеров (мгновенного и среднего) от конверсии и оценке величин r_1 и r_2 на различных стадиях процесса сополимеризации, а также исследованию кинетических закономерностей последнего.

В качестве M_2 были выбраны олигодиакрилаты (I, II и III):



Кинетику сополимеризации исследовали методом прецизионной изотермической калориметрии на приборе ДАК-1-1 при 60 °С с инициатором ДАК и ИК-спектроскопией при 20 °С (фотоиницирование облучением от УФ-источника в присутствии добавок 2,2-диметокси-2-фенилацетофенона). Для расчета скорости полимеризации использовали молярную теплоту полимеризации ММА ($Q = 58,82$ кДж/моль) [8] и бутилакрилата ($Q = 77,87$ кДж/моль) [9], сохраняющие постоянные значения в гомологических рядах $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{OC}(\text{O})\text{R}_1$ и $\text{CH}_2=\text{CHOC}(\text{O})\text{R}_2$ при варьировании R_1 и R_2 [9, 16]. Расчет значений $Q_{1,2}$ для сополимеризации проводился по аддитивной схеме: $Q_{1,2} = \alpha_1 Q_1 + \alpha_2 Q_2$, где α_1 и α_2 – молярные доли компонентов 1 и 2 в исходной смеси. Очевидно, что эта схема точно отражает ситуацию только в случае "азеотропной" сополимеризации, протекающей без изменения состава смеси $\text{M}_1 + \text{M}_2$ в ходе превращения. Во всех остальных случаях появляется погрешность, величина которой определяется численными значениями констант сополимеризации r_1 и r_2 и составом сополимеризующейся смеси.

При ИК-спектроскопических измерениях в качестве M_1 использовался не обычный ММА, а полностью дейтерированный (d-MMA), так как в смесях олигодиакрилатов I–III с ММА отсутствуют спектральные линии, пригодные для отдельного количественного анализа двойных связей акрилатных и метакрилатных групп в ходе сополимеризации. При замене ММА на d-MMA такие спектральные линии появляются: частоты деформационных колебаний водорода при двойной связи в акрилате (810 см^{-1}) и d-MMA

(747 см^{-1}) четко дифференцированы. Частоты валентных колебаний двойных связей 1638 см^{-1} (акрилат) и 1592 см^{-1} (d-MMA) тоже дифференцированы в достаточной степени, но при этом спектр в области 1638 см^{-1} имеет усложненную форму (расщепление), и поэтому для раздельного количественного анализа акрильных и метакрильных двойных связей в ходе сополимеризации в основном были использованы частоты 810 и 747 см^{-1} [17]. Специальными опытами по сополимеризации MMA с d-MMA было показано, что влияние изотопного эффекта в случае d-MMA при сополимеризации пренебрежимо мало: раздельно измеренные кинетические кривые для MMA и d-MMA практически сливаются; измерения проводились на частотах 1638 см^{-1} (MMA) и 1592 см^{-1} (d-MMA), соответствующих валентным колебаниям связей $\text{C}=\text{C}$ [17].

Типичные кинетические кривые, полученные калориметрическим методом, приведены на рис. 4.6, а – 4.8, а (в координатах "конверсия C – время τ ") и на рис. 4.6, б – 4.8, б (в координатах "приведенная скорость полимеризации $W/[M]$ – конверсия", где $[M]$ – текущая концентрация двойных связей в сополимеризационной системе). Несмотря на возможные искажения формы кинетических кривых, связанные с влиянием величин r_1 и r_2 и изменением состава смеси $M_1 + M_2$ в ходе превращения, по данным рис. 4.6–4.8 можно сделать вполне определенные выводы (особенно если принять во внимание литературные значения [9] $r_1 = 2$, $r_2 = 0,5$ и выбранный в экспериментах состав смеси $[M_1]/[M_2] > 1$, обеспечивающие минимальные искажения за счет использования аддитивной схемы).

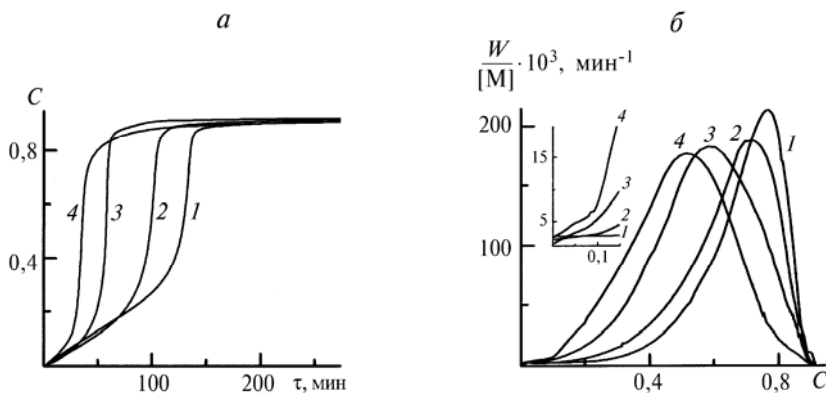


Рис. 4.6. Кинетика сополимеризации MMA с олигодиакрилатом II
Содержание олигомера II в исходном составе, % (мас.): 1 – 0; 2 – 0,5; 3 – 22,0; 4 – 49,0. $T = 60^\circ\text{C}$. $[\text{ДАК}] = 2 \cdot 10^{-2}$ моль/л

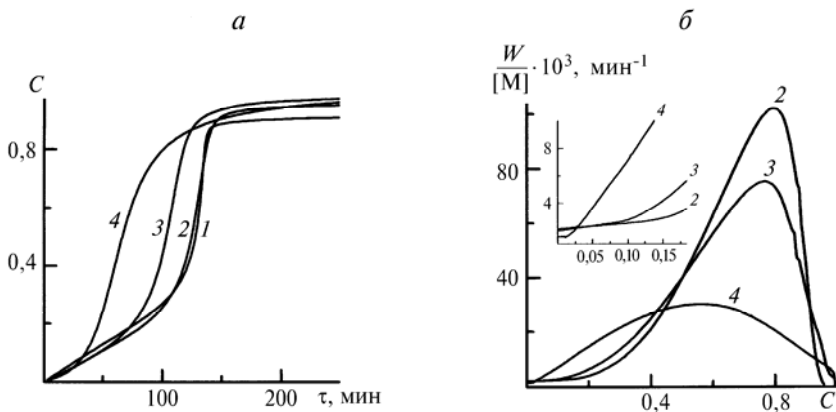


Рис. 4.7. Кинетика сополимеризации ММА с олигодиакрилатом I
Содержание олигомера I в исходном составе, % (мас.): 1 – 0; 2 – 11,4; 3 – 19,2;
4 – 49,7. $T = 60^\circ \text{C}$. $[\text{ДАК}] = 2 \cdot 10^{-2}$ моль/л

Из рис. 4.6, а–4.8, а следует, что независимо от состава исходной смеси $M_1 + M_2$ сополимеризация протекает до больших конверсий ($C > 0,9$), практически не отличимых от предельно достижимой при данных условиях ($T = 60^\circ \text{C}$, скорость инициирования $W_{\text{и}} = 2 \cdot 10^{-7}$ моль $\cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$) конверсии (C_{lim}) ММА. Поэтому можно полагать, что сетчатая структура, возникающая при сшивании

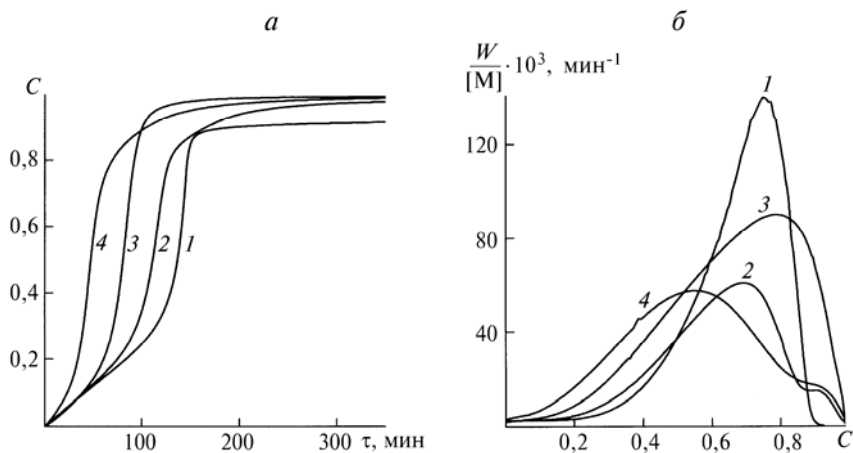


Рис. 4.8. Кинетика сополимеризации ММА с олигодиакрилатом III
Содержание олигомера III в исходном составе, % (мас.): 1 – 0; 2 – 19,3; 3 – 33,7;
4 – 47,6. $T = 60^\circ \text{C}$. $[\text{ДАК}] = 2 \cdot 10^{-2}$ моль/л

полиметакрилатных цепей диакрилатами, не сдвигает температуру стеклования (T_g) полимер-мономерной смеси $P + M$ в сторону более высоких температур. Действительно, известно [22, с. 187], что причиной существования $C_{lim} < 1$ в случае полимеризации ММА является стеклование $P + M$ при данной температуре ($T_{пол} = 60^\circ C$), замораживающее подвижность M и, соответственно, препятствующее

росту полимерных цепей $\sim R^\bullet + M \xrightarrow{k_p} \sim R^\bullet$ (замораживание подвижности радикалов-носителей цепи $\sim R^\bullet$ происходит еще раньше, при $C \ll C_{lim}$). То есть смесь $P + M$ в момент остановки полимеризационного процесса ($C \rightarrow C_{lim}$), содержащая $(1 - C_{lim}) [M]_0$ (где $[M]_0$ – исходная концентрация мономера) остаточного мономера, имеет температуру стеклования $T_g = T_{пол} = 60^\circ C$. Можно было бы ожидать, что сшивание полимерных цепей при сополимеризации с олигомерами I–III приведет к дополнительному замораживанию молекулярной подвижности и, соответственно, к снижению величины C_{lim} . Однако это не происходит, что является примечательным фактом, поскольку в других случаях, когда вместо олигомеров I–III использовались диметакрилаты диэтилен- и триэтиленгликоля, величина C_{lim} заметно уменьшалась. Причина такого отличия либо в повышенной гибкости молекул олигомеров I–III, либо же в особенностях формирования сетчатой структуры, связанной с $r_1 > 1$ и $r_2 < 1$ ($r_1 = 2$, $r_2 = 0,5$ [9]), по сравнению с $r_1 = r_2 = 1$, которое имеет место в случае использования диметакрилатов диэтилен- и триэтиленгликоля. Эти особенности состоят в том, что при малых C сополимер обогащен звеньями ММА (и поэтому шпит слабо), а затем с ростом C степень сшивания все более и более увеличивается. Густо шпितый сополимер, образующийся лишь при высоких C , очевидно, окажется диспергированным в слабо шпите матрице и не окажет существенного влияния на T_g , отражающую T_g матрицы. Следует отметить, что в случае олигомера III добавка диакрилата приводит к заметному росту C_{lim} (рис. 4.8).

Другой вывод касается влияния добавок олигомеров I–III на начало стадии автоускорения (гель-эффект). В этом случае степень сшивания проявляется очень резко: происходит закономерный сдвиг конверсии C_r (где символ "г" – гель-эффект) в сторону меньших величин с ростом добавки олигомеров I–III (рис. 4.6–4.8). Эта закономерность достаточно тривиальна, так как автоускорение связано с замораживанием трансляционной подвижности растущих цепей $\sim R^\bullet$, что приводит к уменьшению скорости

квадратичного обрыва $\sim R^\bullet + \sim R^\bullet \xrightarrow{k_o} P$ и, соответственно, к росту $W/[M]$. Видно (рис. 4.6, б – 4.8, б), что максимум $W/[M]$ сдвигается в сторону меньших C с ростом содержания олигодиакрилатов в исходной смеси. Величина $(W/[M])_{max}$ при этом ведет себя различ-

но в случаях олигомеров I–III: в случае олигомера II она практически постоянна и равна $(W/[M])_{\max}$ для гомополимеризации ММА. В случае же олигомера I и олигомера III она существенно ниже и падает с ростом содержания диакрилата в исходной смеси. Возможно, что это артефакт, связанный с наличием в олигомерах I и III ингибирующих примесей.

Кинетические результаты отдельного определения скоростей ($V = dC/dt$) расходования каждого из сомономеров M_1 и M_2 в процессе сополимеризации d-MMA (M_1) с олигодиакрилатами I и III (M_2) представлены на рис. 4.9 и 4.10. Из этих рисунков видно, что при всех выбранных для исследования составах исходной смеси $[M_1]_0/[M_2]_0 = 0,58-4,47$ – скорость превращения d-MMA выше,

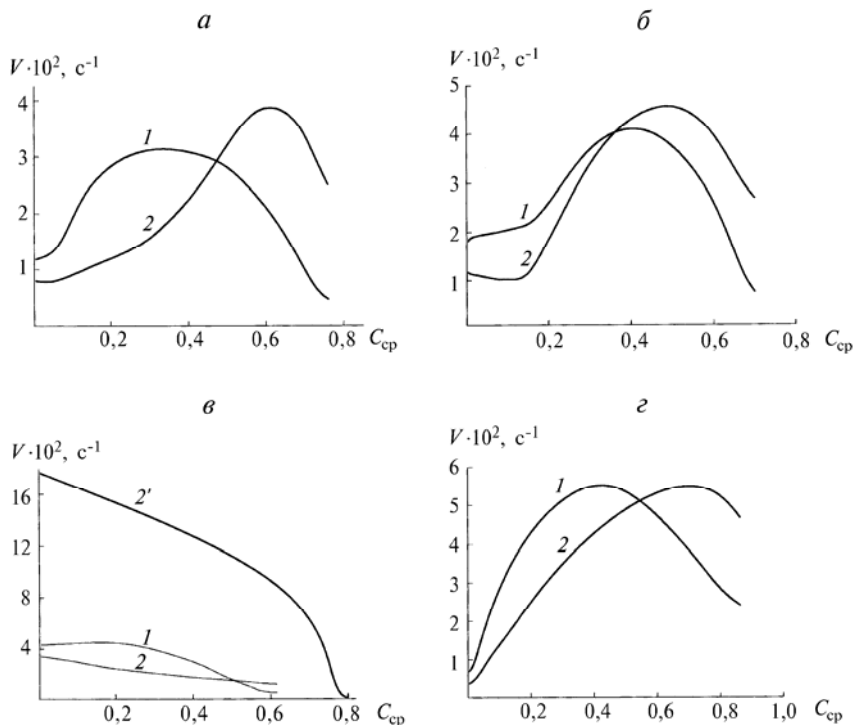


Рис. 4.9. Кинетика расходования компонентов $M_1 = \text{d-MMA}$ (1) и $M_2 = \text{олигомер I}$ (2) при различных составах исходной смеси $[M_1]_0/[M_2]_0$: а – 1,75; б – 1,5; в – 0,58; г – 1,5

Фотоинициатор 2,2-диметокси-2-фенилацетофенон 0,5 % (мас.), $T = 20^\circ \text{C}$. В случаях а–в аналитические полосы поглощения при 810 и 747 см^{-1} , для г – при 1638 и 1592 см^{-1} . Кривая 2' – гомополимеризация олигомера I в тех же условиях. $C_{\text{ср}} = (C_1[M_1]_0 + C_2[M_2]_0)/([M_1]_0 + [M_2]_0)$

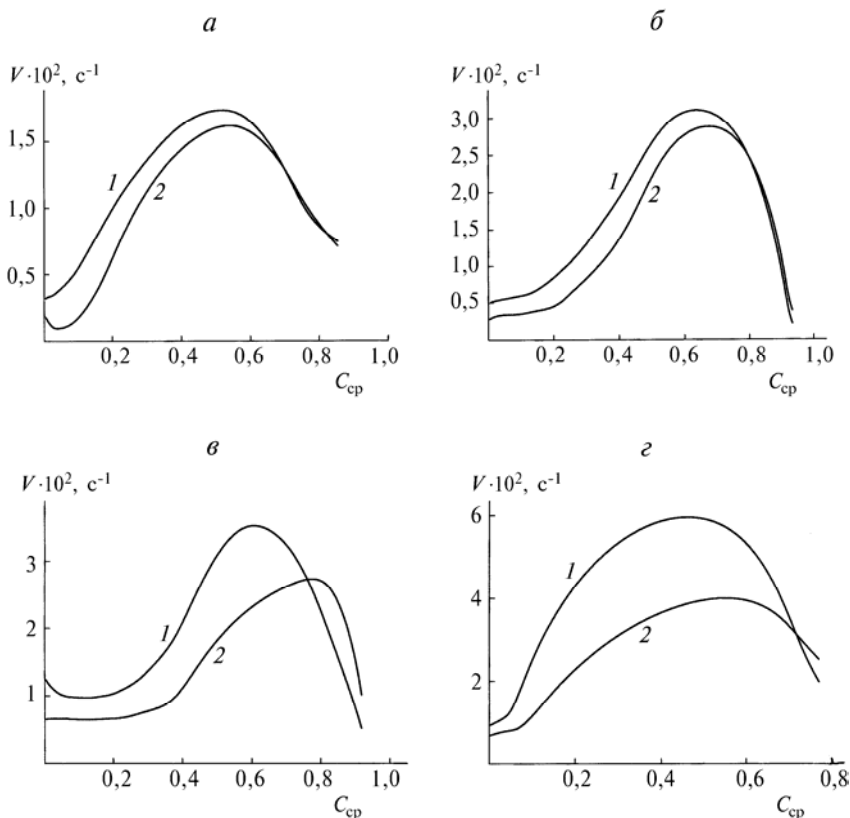


Рис. 4.10. Кинетика расходования компонентов $M_1 = \text{d-MMA}$ (1) и $M_2 = \text{олигомер III}$ (2) при различных составах исходной смеси $[M_1]_0/[M_2]_0$: а – 4,47; б – 3,73; в – 3,28; г – 1,5

Фотоинициатор 2,2-диметокси-2-фенилацетофенон 0,6–0,8 % (мас.). $T = 20^\circ \text{C}$. Аналитические полосы поглощения при 810 и 747 см^{-1}

чем олигомеров I и III на протяжении всего сополимеризационного процесса или в ограниченном интервале конверсий. Обращает на себя внимание тенденция к резкому увеличению скорости сополимеризации $dC_1/dt + dC_2/dt = V$ при уменьшении содержания MMA в исходной смеси (рис. 4.9, в). При $[M_1]_0 = 0$ наблюдается скачкообразное, более чем двукратное увеличение V по сравнению с V в присутствии 7 % (мас.) MMA (что примерно соответствует 0,07 объемного разбавления). Очевидно, что такое малое разбавление высоковязкой реакционной системы $M_1 + M_2$ низковязким компонентом M_1 не может обеспечить столь высокие

масштабы уменьшения V из-за возрастания диффузионно-контролируемой константы скорости (k_o) квадратичного обрыва цепи. Это дает основание полагать, что аномально высокая реакционная способность олигомера I при гомополимеризации связана со способностью этого олигомера (обладающего высоким уровнем межмолекулярного взаимодействия) к образованию ассоциатов, аналогично ранее наблюдававшемуся в случае высших алкилакрилатов [18, с. 147; 19].

На рис. 4.11 и 4.12 представлены результаты эволюции в ходе сополимеризации состава реакционной смеси $[M_1]/[M_2]$ и состава сополимера m_1/m_2 (молярное соотношение звеньев M_1 и M_2), мгновенного $(m_1/m_2)_e = ([M_1]_0 dC_1/dt)/([M_2]_0 dC_2/dt)$ и среднего (интегрального) $(m_1/m_2)_\Sigma = C_1[M_1]_0/C_2[M_2]_0$.

Для анализа этих данных воспользуемся уравнением состава сополимера [20, 21], на котором базируются расчеты всех известных

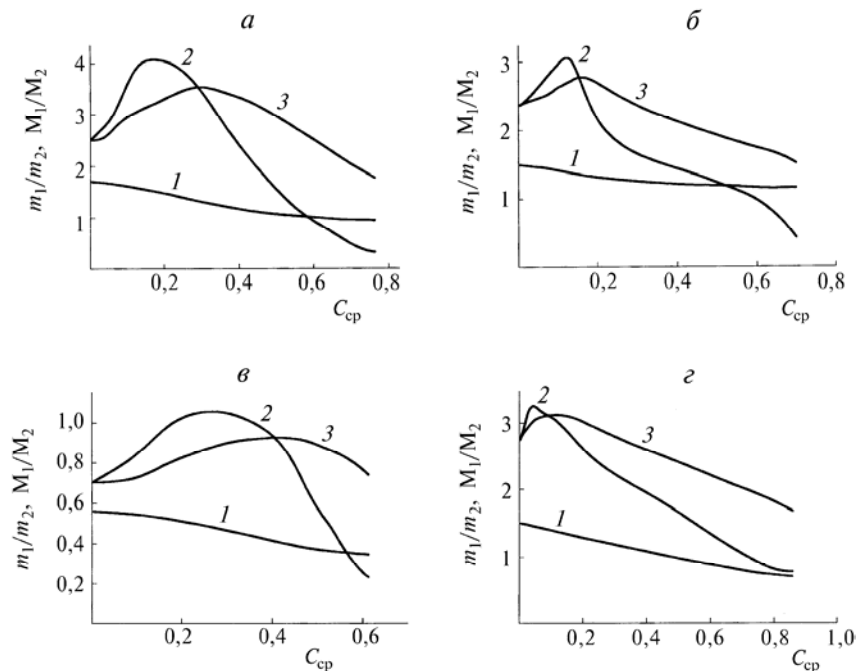


Рис. 4.11. Эволюция состава мономерной смеси $[M_1]/[M_2]$ (1) мгновенного m_1/m_2 (2) и интегрального $(m_1/m_2)_\Sigma$ (3) состава сополимера в ходе сополимеризации d-MMA (M_1) и олигомера I (M_2)

Фотоинициатор 2,2-диметокси-2-фенилацетофенон 0,6 % (мас.). $T = 20^\circ\text{C}$. Расчет m_1/m_2 , $(m_1/m_2)_\Sigma$ и C_i по формулам рис. 4.12

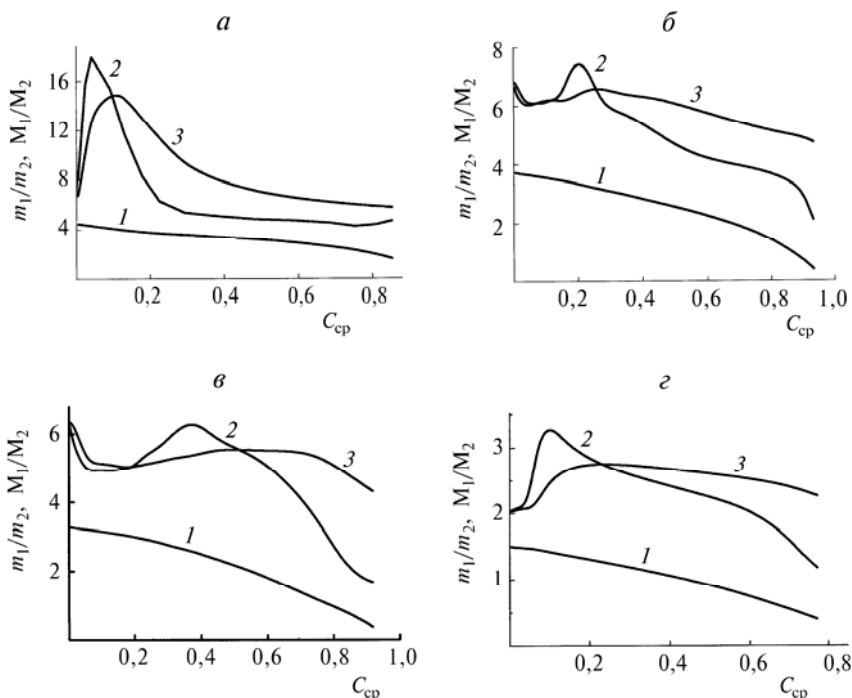


Рис. 4.12. Эволюция состава мономерной смеси $[M_1]/[M_2]$ (1) мгновенного m_1/m_2 (2) и интегрального $(m_1/m_2)_\Sigma$ (3) состава сополимера в ходе сополимеризации d-MMA (M_1) и олигомера III (M_2)

Фотоинициатор 2,2-диметокси-2-фенилацетонфенон 0,6 % (мас.). $T = 20^\circ\text{C}$. $(m_1/m_2)_e = ([M_1]_0 dC_1/dt)/([M_2]_0 dC_2/dt)$; $(m_1/m_2)_\Sigma = C_1[M_1]_0/C_2[M_2]_0$. Конверсия $C_i = ([M_i]_0 - [M_i])/[M_i]_0$, где $[M_i]_0$ и $[M_i]$ – начальная и текущая концентрации i -го сомономера (по данным рис. 4.10)

величин констант сополимеризации r_1 и r_2 , представленных в справочной литературе [9, 21]

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \frac{r_1[M_1] + [M_2]}{r_2[M_2] + [M_1]} \quad (4.1)$$

записав его в иных символах, в большей степени отвечающих процедуре последующего анализа:

$$\frac{[M_1]_0 dC_1/dt}{[M_2]_0 dC_2/dt} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \frac{r_1 \cdot \frac{[M_1]}{[M_2]} + 1}{r_2 + \frac{[M_1]}{[M_2]}} \quad (4.2)$$

или подставляя $V_1 = dC_1/dt$, $V_2 = dC_2/dt$ и обозначая $[M_1]/[M_2] \equiv \alpha$ и $[M_1]_0/[M_2]_0 \equiv \alpha_0$ придем к выражению, более удобному для сопоставления с данными рис. 4.9–4.12:

$$V_1/V_2 = \frac{\alpha}{\alpha_0} \cdot \frac{r_1\alpha + 1}{r_2 + \alpha} \quad (4.3)$$

В линеаризованной форме, удобной для расчета r_1 и r_2 , вместо (4.3) получим:

$$Y_c = r_1 - r_2 X_c \quad (4.4)$$

Текущие значения X_c и Y_c на любой стадии превращения (при любом значении C_{cp} , обозначенном индексом "с") легко рассчитываются из данных рис. 4.11 и 4.12: $X_c = (m_1/m_2)_c (M_2/M_1)_c^2$, $Y_c = (m_1/m_2)_c (M_2/M_1)_c - (M_2/M_1)_c$.

Интегрируя (4.3) в области малых конверсий, когда α можно полагать постоянной и равной α_0 , получим:

$$(m_1/m_2)_\Sigma \approx \frac{r_1\alpha_0 + 1}{r_2 + \alpha_0} \cdot \alpha_0 \quad (4.5)$$

или

$$Y_c = r_1 - r_2 X_c \quad (4.6)$$

где $X_c = (m_1/m_2)_\Sigma (M_2/M_1)_{c=0}^2$; $Y_c = (m_1/m_2)_\Sigma (M_2/M_1)_{c=0} - (M_2/M_1)_{c=0}$.

Использование соотношения (4.4) для определения r_1 и r_2 представляется наиболее предпочтительным, так как это можно сделать по данным единственного эксперимента, выбрав любой состав исходной смеси α_0 . Однако при этом необходимо, чтобы величины r_1 и r_2 не изменялись с конверсией. Попытка построить линейную зависимость (4.3) по данным рис. 4.9–4.12 привела к кривым сложной формы. Лишь отдельные участки этих кривых, в некоторых случаях достаточно протяженные (в интервале C_{cp} до нескольких десятков процентов), имели линейные участки с отсечением $r_1 = 1,5$ – $2,5$ и наклоном $r_2 = 0,2$ – $0,8$ (литературные значения, усредненные по нескольким источникам: $r_1 = 2 \pm 0,5$ и $r_2 = 0,5 \pm 0,2$ [9, 21] для пары $M_1 = \text{ММА}$, $M_2 = \text{метилакрилат}$). Сложный характер зависимостей $y = f(x)$ указывает, что величины r_1 и r_2 в данном случае не сохраняются постоянными в ходе всего сополимеризационного процесса.

Как правило, для расчетов r_1 и r_2 пользуются соотношением (4.5). Эксперимент при этом прерывается на стадии $C \approx 0,1$, сополимер выделяется и анализируется его состав. Затем экспериментально определенная величина $(m_1/m_2)_\Sigma$ и исходное значение α_0 подставляются в (4.5), процедура повторяется с другим составом исходной смеси α_0 и таким образом записывается система двух уравнений с двумя неизвестными r_1 и r_2 (очевидно, что для

надежности не следует ограничиваться лишь двумя вариантами α_0). Используя эту процедуру применительно к данным рис. 4.11 и 4.12 (для каждой исходной смеси состава α_0 выбирались значения $(m_1/m_2)_\Sigma$ при $C_{cp} = 0,1-0,15$) получили значения r_1 и r_2 также очень близкие к литературным ($r_1 = 1,8-2,4$ и $r_2 = 0,3-0,6$). Иными словами, если действовать только в рамках общепринятой методики определения r_1 и r_2 , то получатся значения, согласующиеся с данными справочников. В рамках методики, позволяющей следить за составом сополимера непрерывно в течение всего процесса, обнаруживается непостоянство значений r_1 и r_2 в ходе полимеризационного процесса, что дезавуирует доверие к справочным величинам r_1 и r_2 как инструменту макромолекулярного дизайна. Результаты, представленные на рис. 4.11 и 4.12, позволяют усомниться в практической значимости усилий, затрачиваемых на определение r_1 и r_2 .

Применительно к проблеме макромолекулярного дизайна сополимеров (и особенно, сшитых, сетчатых сополимеров) данные типа представленных на рис. 4.11 и 4.12 являются наиболее полезными и информативными. Действительно, если усреднить данные двух параллельных измерений (выполненных на разных частотах), рис. 4.10, б, г, то в пределах погрешности эксперимента окажется, что состав исходной смеси $[M_1]_0/[M_2]_0 \equiv \alpha_0 \approx 1,6$ отвечает условиям "азеотропности", при которых состав исходной смеси не отличается от состава сополимера $\alpha_0 \approx m_1/m_2$, и поэтому на всех стадиях превращения в интервале $0 < C_{cp} < 1$ и состав сополимера и состав реакционной смеси должны оставаться постоянными (конечно же, только при условии, которое часто безосновательно принимается за очевидное, что при этом r_1 и r_2 сохраняют постоянные численные значения). Из рис. 4.10, б, г видно, что в нашем случае "азеотропность" сополимеризационной системы не обеспечивает постоянства состава сополимера: изменение его по сложному закону начинается уже при малых конверсиях. Из (4.2) получим, что "азеотропный" состав исходной смеси $(\alpha_0)_a$ описывается соотношением:

$$(\alpha_0)_a = \sqrt{0,25(r_2 - r_1)^2 + 1} + 0,5(r_2 - r_1) \quad (4.7)$$

Значению $(\alpha_0)_a = 1,6$, следующему из усреднения данных рис. 4.10, б, г, отвечает, согласно (4.7), величина $|r_2 - r_1| \approx 1$, достаточно хорошо согласующаяся с литературными данными $r_1 = 2 \pm 0,5$, $r_2 = 0,5 \pm 0,2$.

Следовательно, если действовать соответственно традиционным подходам, то полученные результаты при малых конверсиях ($C \rightarrow 0$ и $C \approx 0,1$) хорошо согласуются с известными величинами r_1 (метакрилат), r_2 (акрилат). Однако полная система данных

рис. 4.9–4.12 убедительно свидетельствует о том, что использовать величины констант сополимеризации при химическом конструировании макромолекулярных структур можно только в том случае, если они действительно являются константами. В противном случае требуется информация типа представленной на рис. 4.9–4.12. Следует иметь в виду, что практически все r_1 и r_2 , фигурирующие в литературных источниках [9, 21], не апробированы как константы, действительно сохраняющие постоянное значение в ходе сополимеризации, а во многих случаях имеются данные, косвенно свидетельствующие как раз об обратном.

Из представленных результатов следует, что наиболее надежным базисом для макромолекулярного дизайна сополимеров (в особенности, сетчатых сополимеров) являются данные по кинетике раздельного расходования компонентов реакционной смеси M_1 и M_2 , а не величины r_1 и r_2 , имеющиеся в справочной литературе. Представляется, что предельно минимизированная программа получения базовых кинетических данных для макромолекулярного дизайна сетчатых сополимеров должна включать кинетические исследования, позволяющие судить как о брутто-превращении, так и о раздельном превращении каждого из сомономеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Рощупкин В. П., Курмаз С. В. // Успехи химии. 2004. Т. 73, № 3. С. 247.
2. Matsumoto A. // Adv. Polym. Sci. 1995. V. 123, № 1. P. 41.
3. Dušek K. // Collect. Czech. Chem., Commun. 1993. V. 58. P. 2245.
4. Королев Г. В., Бубнова М. Л., Махонина Л. И., Бакова Г. М. // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47, № 7. С. 1086.
5. Королев Г. В., Батурина А. А., Березин М. П., Курмаз С. В. // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46, № 4. С. 656.
6. Королев Г. В., Бубнова М. Л., Махонина Л. И., Бакова Г. М. // Деформация и разрушение материалов. 2005, № 11. С. 2.
7. Королев Г. В., Бубнова М. Л., Махонина Л. И., Бакова Г. М. // Деформация и разрушение материалов. 2005, № 12.
8. Карапетян З. А., Смирнов Б. Р. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29, № 10. С. 2102.
9. Липатов Ю. С., Нестеров А. Е., Гриценко Т. М., Веселовский Р. А. Справочник по химии полимеров. Киев: Наукова думка, 1971.
10. Houben-Weyl. Methoden der Organischen Chemie. Stuttgart: Georg Thieme Verlag, 1955. B. 3/1. S. 188.
11. Берлин А. А., Кефели Т. Я., Королев Г. В. Полиэфиракрилаты. М.: Наука, 1967.

12. Берлин А. А., Королев Г. В., Кефели Т. Я., Сивергин Ю. М. Акриловые олигомеры и материалы на их основе. М.: Химия, 1983.
13. Королев Г. В., Могилевич М. М., Голиков И. В. Сетчатые полиакрилаты: микрогетерогенные структуры, физические сетки, деформационно-прочностные свойства. М.: Химия, 1995.
14. Korolev G. V., Bubnova M. L. // e-Polymers. 2002. №. 30. P. 1.
15. Королев Г. В. // Успехи химии. 2003. Т. 72, № 3. С. 222.
16. Платэ Н. А., Пономаренко А. Г. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16, № 2. С. 2635.
17. Курмаз С. В., Тарасов В. П., Березин М. П., Рошупкин В. П. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42, № 10. С. 1637.
18. Королев Г. В., Могилевич М. М., Ильин А. А. Ассоциация жидких органических соединений: влияние на физические свойства и полимеризационные процессы. М.: Мир, 2002.
19. Королев Г. В., Бойчук И. Н., Ильин А. А., Могилевич М. М. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43, № 4. С. 713.
20. Багдасарьян Х. С. Теория радикальной сополимеризации. М.: Наука, 1966.
21. Хэм Д. Сополимеризация. М.: Химия, 1971.
22. Берлин А. А., Вольфсон С. А., Ениколопан Н. С. Кинетика полимеризационных процессов. М.: Химия, 1978.

КРИТИЧЕСКАЯ КОНВЕРСИЯ (ГЕЛЬ-ТОЧКА) В ТРЕХМЕРНОЙ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Теория гелеобразования, развитая в работах Флори и Штокмайера [1, 2] применительно к процессам сеткообразования, протекающим по механизму поликонденсации, необоснованно была распространена и на процессы сеткообразования, протекающие по механизму радикальной полимеризации. Наблюдавшееся при этом расхождение теоретически рассчитанных величин критической конверсии $\alpha_{кр}$ (называемой также гель-точкой), с экспериментально измеренными значениями $(\alpha_0)_{кр}$ обычно относили на счет побочного процесса образования малых циклов (циклизации), вклад которого в силу определенных причин особенно велик в случае трехмерной радикальной полимеризации (ТРП). Однако в самое последнее время удалось реализовать такие процессы ТРП, при которых вклад циклизации пренебрежимо мал. Это ТРП в режиме живых цепей и сополимеризация сеткообразующих (полинепредельных) мономеров, M_n , с мононепредельными (несеткообразующими) мономерами, M_m , при соотношении компонентов M_n и M_m , превышающем некоторое критическое значение $(M_m/M_n)_{кр}$. Расхождения теории с экспериментом, наблюдающиеся и в этих процессах, уже невозможно было отнести на счет циклизации; стало очевидным, что расхождение – результат неправомерности распространения подходов Флори–Штокмайера на область ТРП.

Поэтому возникла проблема разработки новых подходов, предназначенных специально для ТРП. Один из таких подходов был предложен и развит в 2001–2002 гг. [3–7]. Задача решена методом моментов в численном виде с последующим обобщением полученных результатов в виде формул, связывающих величину $\alpha_{кр}$ с константами скоростей инициирования, роста, передачи и обрыва (линейного и квадратичного) цепей, с исходными концентрациями инициатора, агента передачи и среднемассовой функциональностью мономерной смеси. Рассмотрен случай полимеризации с изменением реакционной способности функциональных групп по ходу реакции. Указаны пределы применимости аналитических выражений. Сопоставление величин $\alpha_{кр}$, рассчитанных на основе этих выражений, $(\alpha_1)_{кр}$, и одновременно рассчитанных по Флори–Штокмайеру, $(\alpha_2)_{кр}$, с экспериментальными, $(\alpha_0)_{кр}$, показало, что при изменении условий эксперимента в сторону ми-

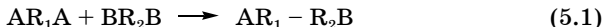
нимизации вклада побочных процессов циклизации, величины $(\alpha_1)_{кр}$ все более сближаются с $(\alpha_3)_{кр}$, достигая в конечном счете равенства. Величины $(\alpha_2)_{кр}$ при этом сначала также сближаются с $(\alpha_3)_{кр}$, а затем снова начинается расхождение. Это свидетельствует о большей достоверности нового подхода по сравнению с известным подходом Флори–Штокмайера в случае процессов сеткообразования, протекающих по механизму ТРП.

Величина критической конверсии $\alpha_{кр}$ при образовании сетчатых полимеров, так называемая гель-точка, характеризующая переход системы от текучего состояния к состоянию с равновесным модулем упругости, представляет собой важную характеристику системы как с технологической, так и с теоретической точки зрения [8–10]. Формирование нерастворимого геля чревато осложнениями в технологических процессах получения полимеров, и наоборот, связь величины критической конверсии со структурными и кинетическими параметрами процесса определяет возможность получения сетчатого полимера с требуемыми физико-механическими характеристиками. С теоретической точки зрения гель-точка определяет порог протекания в формирующейся полимерной системе, и установление зависимости этой величины от кинетических и структурных характеристик представляет собой важную проблему.

Особо важное значение расчеты, связанные с определением $\alpha_{кр}$, приобрели в самое последнее время, когда с начала 1990-х годов стало бурно развиваться специфическое направление в области трехмерной полимеризации – синтез, исследование свойств и широкое технологическое применение гиперразветвленных полимеров (ГРП), которым посвящены главы 7 и 8. В этом случае при оптимизации процессов синтеза ГРП необходимо уметь прогнозировать не только численные значения $\alpha_{кр}$ в каждом конкретном случае (при конверсиях выше $\alpha_{кр}$ молекулы ГРП теряют свою специфическую топологическую структуру и обусловленные ею ценные свойства, превращаясь в сетчатые макромолекулы), но и целенаправленно изменять условия синтеза в сторону увеличения $\alpha_{кр}$ (в идеале до 1, что обеспечивает предельно высокий выход ГРП, равный 100 %). Очевидно, что такая целенаправленность возможна только в том случае, если известны количественные соотношения, связывающие экспериментально регулируемые параметры (скорость иницирования, концентрация агентов передачи цепи, соотношение концентраций моно- и полинепредельных мономеров в исходной смеси и др.) с величиной $\alpha_{кр}$. Особую ценность представляют в этом случае аналитические выражения, полученные авторами работ [3–7], результаты которых в обобщенном виде приведены ниже.

5.1. НЕПРАВОМЕРНОСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ ИЗВЕСТНЫХ МЕТОДОВ РАСЧЕТА КРИТИЧЕСКОЙ КОНВЕРСИИ К ТРЕХМЕРНОЙ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Задача определения величины критической конверсии $\alpha_{кр}$ была решена Флори и Штокмайером [1, 2] для реакций поликонденсации, которые могут быть представлены схемой:



где в результате реакции между функциональными группами А и В образуется связь. При этом реакция может сопровождаться или не сопровождаться выделением побочных продуктов, группы А и В могут быть различными или идентичными. Если число функциональных групп, приходящихся на одну молекулу исходных реагентов, больше 2 (то есть, если вместо AR_1A и BR_2B в (5.1) будут фигурировать R_1A_n и R_2B_m), то возможно образование разветвленных и сетчатых полимеров. При некоторой конверсии высшие (начиная со второго) моменты распределения макромолекул по молекулярной массе обращаются в бесконечность. Эту величину конверсии и определяют математически как критическую. Экспериментально ее получают из данных по вискозиметрии (вязкость стремится к бесконечности) или релаксационных измерений (появление равновесного модуля упругости). В последнее время популярность приобрел метод установления гел-точки, использующий данные частотной зависимости релаксационного модуля [11]: считается, что критической конверсии соответствует равенство значений $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$.

Величину критической конверсии и структуру сетки определяет характер распределения исходных реагентов по функциональным группам (РТФ) [12], который можно выразить через величины среднечисленной \bar{f}_n и среднемассовой \bar{f}_w функциональности [9, 12]

$$\bar{f}_n = \frac{\sum i m_i}{\sum m_i}, \quad \bar{f}_w = \frac{\sum i^2 m_i}{\sum i m_i}$$

где m_i – концентрация исходных реагентов, обладающих i функциональными группами.

Для поликонденсации с однотипными функциональными группами теория дает [1, 2]:

$$\alpha_{кр}(\bar{f}_w - 1) = 1 \quad (5.2)$$

В случае разнотипных функциональных групп

$$\alpha_{кр}^2 r(\bar{f}_{aw} - 1)(\bar{f}_{bw} - 1) = 1 \quad (5.3)$$

где r – отношение концентраций взаимодействующих между собой функциональных групп $r = \frac{\sum_i im_{ai}}{\sum_j jm_{bj}} < 1$, индексы a и b относятся к типу функциональных групп.

Особый случай представляет собой реакция сшивания полимерных цепей. Обычно критические условия выражают следующим образом:

$$\alpha_{кр}(\bar{P}_w - 1) = 1 \quad (5.4)$$

где \bar{P}_w – среднемассовая степень полимеризации сшиваемых макромолекул.

При этом предполагается (в неявном виде), что в реакции сшивания может быть задействовано любое звено полимерной цепи.

Формулы (5.2)–(5.4) были получены как статистическим методом, так и методом кинетического расчета [8–10], а также подтверждены экспериментально. Условием их применимости является отсутствие внутримолекулярных реакций (реакций между группами, принадлежащими одной и той же макромолекуле).

Для описания процессов трехмерной полимеризации, которые можно представить схемой:



где M – мономер; $\sim R_i^*$ – активная цепь (индекс i обозначает число звеньев цепи).

Обычно используют формулу (5.4). При этом под $\alpha_{кр}$ понимали величину критического разветвления, введенного Флори и Штокмайером [1, 2]. Связь между $\alpha_{кр}$ и конверсией устанавливали путем решения кинетических уравнений расхода функциональных групп мономеров [13]. Таким образом, в основе расчета лежали вероятностные соображения, которые для процессов полимеризации имеют весьма ограниченное применение [8–10]. Кинетический расчет гель-точки был предложен в работах [10, 14–16]. В этих работах расчет гель-точки был основан на условии $dN/dt = 0$, точнее, число цепей N практически равно нулю. Очевидно, что при этом должны получаться завышенные значения, поскольку, как и при поликонденсации, бесконечное значение вторых моментов распределения по молекулярным массам, следовательно, и по функциональным группам, достигается при более низких конверсиях, чем достижение нулевой концентрации полимерных цепей [1, 9, 10].

В работах [10, 20] использовали корректное условие требования бесконечности второго момента молекулярно-массового распределения. При этом были получены сходные выражения, вид которых оказался близким к (5.4):

$$\alpha_{\text{кр}} = \frac{(k_t W_{\text{и}})^{1/2}}{(n-1)k_p M_0} \quad \text{и} \quad \alpha_{\text{кр}} = \frac{[(k_t + k_t^1)R + k_m M]^2}{k_p M [(3k_t + 2k_t^1)R + 2k_m M]}$$

Однако длину цепи в этих случаях определяли через кинетические параметры полимеризационного процесса: скорость инициирования $W_{\text{и}}$, константы реакций роста k_p , обрыва путем диспропорционирования k_t^1 и рекомбинации k_t , передачи цепи k_m через мономер и функциональность мономера n . Отметим, что во втором случае под конверсией понимали глубину превращения по мономеру, а не по функциональным группам. Кроме того, было отмечено, что приведенный аналитический вид можно получить только при специальных условиях.

Эти формулы не были подтверждены экспериментально, однако их справедливость не подвергалась сомнению, поскольку хорошо известно, что условия их выполнимости при трехмерной полимеризации не реализуются [9, 10]: вследствие быстрого роста цепи при радикальном механизме и низкой концентрации цепей на ранних стадиях процесса реакция внутримолекулярной циклизации протекает достаточно интенсивно [9, 21]. При этом фактором, снижающим эффективную концентрацию межцепных сшивок и тем самым повышающим величину критической конверсии, считают также многократно повторяющееся сшивание в пределах одной и той же пары цепей (образование мультиплетных узлов и лестничных макромолекулярных структур). Вследствие этого для радикальной полимеризации типичным является микрогетерогенный характер процесса [17–19, 22–24].

Вместе с тем реакции полимеризации и поликонденсации с кинетической точки зрения различаются кардинально [9]. Как видно из сравнения схем (5.1) и (5.5), в первом случае в ходе реакции расходуются две функциональные группы, во втором – одна: концентрация активных центров в этой реакции не меняется. Поэтому для получения полимерной цепи полимеризационным путем достаточно в молекуле мономера иметь одну функциональную группу, тогда как монофункциональный мономер в реакции поликонденсации обрывает цепь. Это обстоятельство дает основание сомневаться в возможности использования подходов, развитых для поликонденсации, к полимеризационным процессам.

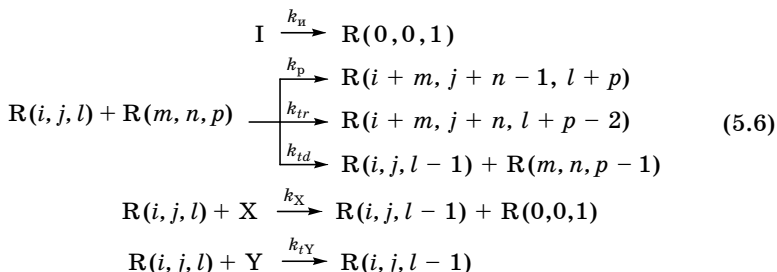
С другой стороны, работы по живой радикальной трехмерной полимеризации [24] показали, что и в этом случае соотношение (5.4) не выполняется [26], хотя реакция циклизации не играет существенной роли и микрогетерогенный характер процесса не проявляется [26, 27].

Эти соображения и послужили основанием для постановки задачи, решение которой, а именно, нахождение критических условий (гель-точки) для трехмерной радикальной полимеризации [3–7] приведено ниже.

5.2. НОВЫЙ ПОДХОД К РАСЧЕТУ КРИТИЧЕСКОЙ КОНВЕРСИИ В ТРЕХМЕРНОЙ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

В случае линейной полимеризации полимерную цепь можно охарактеризовать единственным числом – степенью полимеризации, различая при этом живые (активные) и оборванные цепи. При трехмерной полимеризации формирующаяся макромолекула кроме числа входящих в нее мономерных звеньев обладает некоторым числом непрореагировавших функциональных групп (подвешенных двойных связей) и более чем одним активным центром. Таким образом, любую цепь необходимо описывать по крайней мере тремя величинами: i мономерных звеньев, j функциональных групп, l активных центров, – т. е. следует вводить векторное обозначение $R(i, j, l)$, которое символизирует такие цепи.

Следующая схема представляет процесс радикальной полимеризации в ее простейшем случае, учитывающем только инициирование, рост, передачу на агенте X, квадратичный и линейный (на агенте Y) обрыв цепей:



где I – инициатор; $\text{R}(0, 0, 1)$ – первичный радикал; $k_{\text{и}}$, $k_{\text{р}}$, $k_{\text{тр}}$, $k_{\text{ид}}$, k_{X} , $k_{\text{тY}}$ – константы скорости реакций иницирования, роста, обрыва путем рекомбинации и диспропорционирования, передачи цепи на агенте X и линейного обрыва на ингибиторе Y соответственно.

Система дифференциальных уравнений, описывающих процесс, принимает вид:

$$\begin{aligned} \frac{dI}{dt} &= -k_u I \\ \frac{dR(0,0,1)}{dt} &= k_u I - R(0,0,1)(k_p F + k_x X + k_t R + k_{tY} Y) + k_X X R \\ \frac{dR(i,j,l)}{dt} &= -R(i,j,l)[k_p(lF + jR) + l(k_X X + k_t R)] + \\ &+ R(i,j,l+1)(k_{tY} Y + k_X X) + k_p \sum_{m,n,p}^{i,j,l} [n(k-p)R(i-m,j-n+1,l-p) + \\ &+ p(j-n+1)R(i-m,j-n+1,l-p)]R(m,n,p) \end{aligned} \quad (5.7)$$

где $i, j, l = 0, 1, 2, 3, \dots$; F – общая концентрация функциональных групп в системе; R – общая концентрация активных центров.

Для простоты сделано допущение о том, что инициирование осуществляется путем мономолекулярного распада инициатора I , реакционная способность функциональных групп не зависит от сложности и величины несущей их макромолекулы. Реакционная способность активных центров в реакциях роста, передачи и обрыва цепи также не зависит от этого фактора. В схеме учитывается обрыв только путем рекомбинации.

Для решения системы (5.7) удобно использовать метод производящих функций [9, 10]. В рассматриваемом случае производящая функция имеет вид:

$$\Phi(\vec{q}) = \sum_i \sum_j \sum_l q_1^i q_2^j q_3^l R(i, j, l) \quad (5.8)$$

где вектор $\vec{q} = \{q_1, q_2, q_3\}$, q_i – произвольные переменные, при этом q_1 характеризует макромолекулу по мономерным звеньям, q_2 – по функциональным группам, q_3 – по активным центрам.

Дифференцированием (5.8) по q_i с последующим приравнованием всех q_i к единице получаем моменты производящей функции (5.8):

$N = \Phi(\vec{1})$ – общая концентрация цепей (нулевой момент);

первые моменты:

$$M = \frac{\partial \Phi(\vec{1})}{\partial q_1} = \sum_{i,j,l} i R(i, j, l) \quad \text{– общая концентрация мономерных}$$

звеньев в системе;

$$F = \frac{\partial \Phi(\vec{1})}{\partial q_2} = \sum_{i,j,l} j R(i, j, l) \quad \text{– общая концентрация функциональных}$$

групп;

$$R = \frac{\partial \Phi(\bar{1})}{\partial q_3} = \sum_{i,j,l} lR(i,j,l) - \text{общая концентрация активных цен-}$$

тров;

$$\text{вторые моменты} - \Phi_{ij} \equiv \Phi_{ij}(\bar{1}) = \frac{\partial^2 \Phi(\bar{q})}{\partial q_i \partial q_j} \quad \text{при } \bar{q} = \bar{1}.$$

$$\Phi_{11} = \sum i(i-1)R(i,j,l); \quad \Phi_{12} = \sum ijR(i,j,l); \quad \Phi_{13} = \sum ilR(i,j,l); \quad \Phi_{22} = \\ = \sum j(j-1)R(i,j,l); \quad \Phi_{23} = \sum jlR(i,j,l); \quad \Phi_{33} = \sum l(l-1)R(i,j,l).$$

Подстановка (5.7) в (5.8) дает:

$$\frac{\partial \Phi(\bar{q})}{\partial t} = k_n q_3 I + k_p \left[q_3 \cdot \frac{\partial \Phi(\bar{q})}{\partial q_2} \cdot \frac{\partial \Phi(\bar{q})}{\partial q_3} - q_3 F \cdot \frac{\partial \Phi(\bar{q})}{\partial q_3} - q_2 R \cdot \frac{\partial \Phi(\bar{q})}{\partial q_2} \right] + \\ + (k_{tY} Y + k_{tX} X)(1 - q_3) \frac{\partial \Phi(\bar{q})}{\partial q_3} + k_t \left[\frac{1}{2} \cdot \frac{\partial \Phi(\bar{q})}{\partial q_3} - q_3 R \right] \frac{\partial \Phi(\bar{q})}{\partial q_3} \quad (5.9)$$

Дифференцирование уравнения (5.9) по всем q_i с последующим приравняванием их к единице приводит к системе дифференциальных уравнений для моментов производящей функции, а значит – для моментов распределения макромолекул по длине, функциональности цепи и числу активных центров. Очевидно, что все эти величины являются функциями времени.

Система дифференциальных уравнений для моментов имеет вид:

$$\begin{aligned} dI/dt &= -k_n I \\ dN/dt &= k_n I - k_p FR - Sk_t R^2 - k_{tY} Y \\ dM/dt &= 0 \\ dF/dt &= -k_p FR \\ dR/dt &= k_n I - k_t R^2 - k_{tY} Y \\ dX/dt &= -k_X XR \\ d\Phi_{11}/dt &= 2k_p \Phi_{12} \Phi_{13} + k_t (\Phi_{13})^2 \\ d\Phi_{12}/dt &= k_p (\Phi_{13} \Phi_{22} + \Phi_{12} \Phi_{23} - R \Phi_{12}) + k_t \Phi_{13} \Phi_{23} \\ d\Phi_{13}/dt &= k_p (\Phi_{13} \Phi_{23} + \Phi_{12} \Phi_{33} + R \Phi_{12}) - (k_X X + k_{tY} Y) \Phi_{13} + k_t (\Phi_{33} - R) \Phi_{13} \\ d\Phi_{22}/dt &= 2k_p (\Phi_{22} \Phi_{23} - R \Phi_{22}) + k_t (\Phi_{23})^2 \\ d\Phi_{23}/dt &= k_p ((\Phi_{23})^2 + \Phi_{22} \Phi_{33} - R \Phi_{23} + R \Phi_{22}) - (k_{tY} Y + k_X X) \Phi_{23} + k_t (\Phi_{33} - R) \Phi_{23} \\ d\Phi_{33}/dt &= 2k_p \Phi_{23} (\Phi_{33} + R) - 2(k_{tY} Y + k_X X) \Phi_{33} + k_t (\Phi_{33} - 2R) \Phi_{33} \end{aligned} \quad (5.10)$$

Решение системы (5.10) позволяет получить полную информацию о ходе процесса полимеризации, в том числе о величине критической конверсии.

Как было упомянуто выше, математическим критерием образования сетчатого полимера является обращение в бесконечность второго момента распределения по молекулярным массам. Однако, как видно из формул (5.2) и (5.3), а также как следует из физического смысла процесса гелеобразования, определяющим фактором является распределение по функциональности. В терминах моментов производящей функции это будет величина второго момента производящей функции по функциональности, $\Phi_{22}(t) = \sum_{i,j,l} j(j-1)R(i,j,l)$.

Ниже приведены результаты расчетов для конкретных процессов ТРП.

5.3. РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА КРИТИЧЕСКОЙ КОНВЕРСИИ ДЛЯ РАЗЛИЧНЫХ СЛУЧАЕВ ТРЕХМЕРНОЙ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

5.3.1. ТРЕХМЕРНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ И СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ В РЕЖИМЕ ЖИВЫХ ЦЕПЕЙ (БЕЗ ОБРЫВА ЦЕПИ) [5]

На рис. 5.1 представлены кривые изменения величины $\Phi_{22}(t)^*$ в ходе процесса живой полимеризации (отсутствие реакций инициирования, передачи и обрыва цепи, $k_n = k_x = k_t = k_{ty} = 0$) при условии мгновенного инициирования. Как видно, в крайне узком интервале конверсий $\Phi_{22}(t)$ увеличивается на порядки, демонстрируя стремление к бесконечности. Таким образом, без существенной ошибки за величину критической конверсии может быть принято то значение, которое отсекается на оси абсцисс асимптотой к кривой $\Phi_{22}(t) - \alpha$. Как показывают расчеты (табл. 5.1), полученная таким образом величина критической конверсии $\alpha_{кр}$ при выбранном значении концентрации активных центров I_0 является однозначной функцией исходного значения величины $\Phi_{22}(0)$ и не зависит от начальной концентрации функциональных групп $F(0)$.

Зависимость $\alpha_{кр}$ от $\Phi_{22}(0)$ для случая живой полимеризации с мгновенным иницированием представлена на рис. 5.2.

* Φ_{22} – второй момент распределения по функциональности молекул исходных мономеров в момент времени $t = 0$, $\Phi_{22} \equiv \Phi_{22}(0) = \sum_i i(i-1)m_i$,

где m_i – исходная молярная концентрация i -функционального мономера; i – число двойных связей в молекуле i -го мономера. Например, для сополимеризации диметакрилатов M_2 с метакрилатами M_1 $\Phi_{22} = 2(2-1)[M_1] + 1(1-1)[M_1] = 2[M_1]$.

$\lg(\Phi_{22}(t))$, моль/л

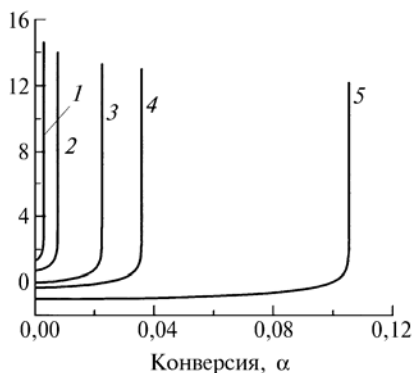


Рис. 5.1. Кинетические кривые изменения второго момента распределения по функциональности $\Phi_{22}(t)$ в живой полимеризации при мгновенном иницировании

$I_0 = 10^{-3}$ моль/л. $\Phi_{22}(0) = 20$ (1); 5 (2); 1 (3); 0,5 (4) и 0,1 моль/л (5)

Как видно, эта зависимость подчиняется корневому закону, причем прямые, относящиеся к различным значениям концентрации активных центров, параллельны друг другу. Анализ показывает, что значение критической конверсии в рассматриваемом случае описывается формулой:

$$\frac{\alpha_{\text{кр}}^2 \Phi_{22}(0)}{I_0} = 1 \quad (5.11)$$

Справедливость соотношения (5.11) в определенной степени подтверждается экспериментальными данными, полученными в [27] (рис. 5.2): $(\alpha_{\text{кр}}^2 \Phi_{22}(0))/I_0 \approx 0,2$. Некоторое несоответствие обусловлено, по-видимому, тем, что в работе [27] изучалась, во-первых, радикальная живая полимеризация и нет данных, какова концентрация цепей (равна ли она концентрации инициатора), а во-вторых, в соответствии с методом определения критической конверсии экспериментально определяемая величина критической конверсии может быть ниже теоретической [28].

Таблица 5.1

Зависимость величины критической конверсии от распределения мономеров по функциональности

F(0), моль/л	$\Phi_{22}(0)$, моль/л	$\alpha_{\text{кр}}$	F(0), моль/л	$\Phi_{22}(0)$, моль/л	$\alpha_{\text{кр}}$
20	0,2	0,0708	10	20	0,0071
20	2,0	0,0224	2	0,2	0,0708
20	20	0,0071	2	2,0	0,0224
10	0,2	0,0708	2	20	0,0071
10	2,0	0,0224			

П р и м е ч а н и я. 1. Живая полимеризация с мгновенным иницированием; $I_0 = 10^{-3}$ моль/л. 2. F(0) – начальная концентрация функциональных групп. 3. $\Phi_{22}(0)$ – второй момент распределения исходных молекул мономера по функциональности.

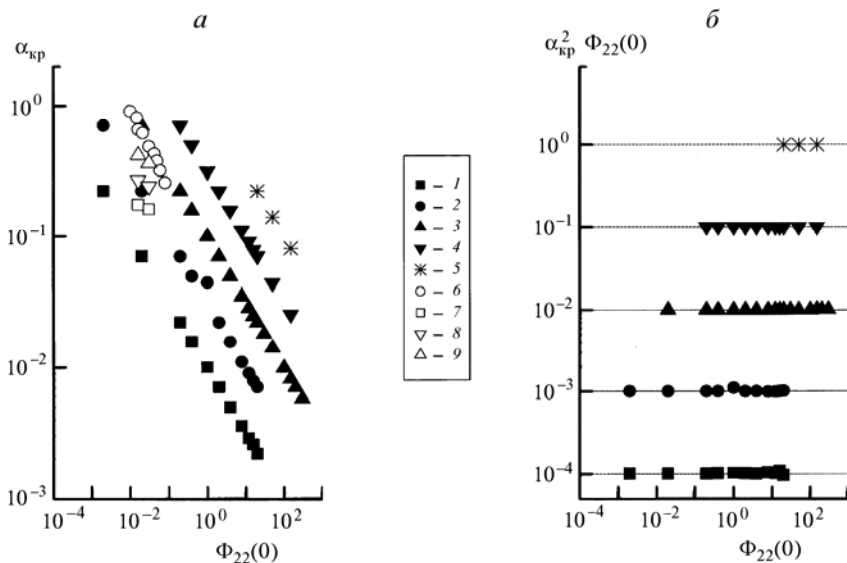


Рис. 5.2. Зависимость величины критической конверсии $\alpha_{кр}$ (а) и функции $\alpha_{кр}^2 \Phi_{22}(0)$ (б) от $\Phi_{22}(0)$ в живой полимеризации при мгновенном иницировании

$I_0 = 10^{-4}$ (1); 10^{-3} (2); 10^{-2} (3); 1 (5); 0,023 (6); 0,0061 (7); 0,0099 (8) и 0,034 моль/л (9). 1–5 – результаты расчета; 6–9 – данные работы [27]

По внешнему виду формулы (5.11) и (5.2) выглядят подобными. Действительно, если учесть что $\Phi_{22}(0)/F(0) = \bar{f}_w - 1$, формулу (5.11) можно преобразовать:

$$\alpha_{кр}^2 r (\bar{f}_w - 1) = 1 \quad (5.11a)$$

Однако сходство в данном случае чисто внешнее, поскольку величина r , представляющая собой отношение концентраций функциональных групп и активных центров, много больше единицы; в формуле (5.3), наоборот, $r < 1$. Кроме того, отсутствует множитель, характеризующий распределение второго реагента (активных центров) по функциональности. Этого и не могло быть, учитывая вышеупомянутое обстоятельство, что исходные молекулы активных центров монофункциональны ($R(0,0,1)/I_0 = 1$) и не расходуются в процессе реакции полимеризации. Таким образом, происхождение второй степени при величине критической конверсии в формуле (5.11) обусловлено не тем, что одновременно реагируют две различные функциональные группы, как в (5.3), а по-видимому, связано с тем, что условием достижения критической точки является необходимость того, чтобы в расчете на одну цепь осущест-

ствлялась реакция по крайней двух групп, принадлежащих полифункциональным (разветвляющим) мономерам. Безусловно, этот критерий кардинально отличается от условия (5.3).

При решении задачи о радикальной сополимеризации моно- и бифункционального мономеров методом Монте-Карло [29] было получено эмпирическое соотношение, близкое по форме к (5.11). Разница заключалась в том, что показатель степени несколько отличался от 2, а вместо второго момента по функциональности фигурировала величина относительной концентрации разветвляющего (бифункционального) сомомера. Первое отличие вполне объяснимо тем, что моделирование процесса полимеризации позволяет учесть реакцию циклизации. Поэтому гель-точка должна сдвигаться в сторону более высоких конверсий по сравнению с вычисляемой аналитически. Что касается второй величины, молярной доли разветвляющего сомомера, то ее использование ничем не обосновано. Авторы работы [29] пришли к выводу, что полученное соотношение отвечает идеям Флори–Штокмайера. Однако расчет, который приведен в работе, наоборот, свидетельствует о том, что согласие отсутствует.

Анализ процессов полимеризации с более сложным механизмом подтверждает последний вывод. На рис. 5.3 приведены результаты для живой полимеризации при условии медленного инициирования ($k_{\text{и}} \neq 0$, $k_{\text{х}} = k_{\text{т}} = k_{\text{тY}} = 0$) [5]. Как видно, связь между $\alpha_{\text{кр}}$ и $\Phi_{22}(0)$ выражается в виде параллельных прямых в логарифмическом масштабе, демонстрируя наличие связи $\alpha_{\text{кр}} \approx [\Phi_{22}(0)]^{-0,67}$, со сдвигом по оси ординат в зависимости от скорости инициирования. Все результаты с высокой точностью описываются соотношением (5.12):

$$\alpha_{\text{кр}}^3 \cdot \frac{k_{\text{р}} \Phi_{22}^2(0)}{k_{\text{и}} I_0} = 1 \quad (5.12)$$

Очевидно, однако, что этот результат никак не соотносится с формулами (5.2), (5.3). Вместе с тем обе формулы, (5.11) и (5.12), увязывают величину критической конверсии со средне-массовой функциональностью исходной смеси мономеров, отнесенной к концентрации цепей (формула (5.11)) или скорости их накопления (формула (5.12)). Эта закономерность проявляется также и в том случае, когда концентрация цепей определяется более сложным механизмом, реакцией передачи или обрыва цепи.

Заметим, что обе формулы, (5.11) и (5.12), представляют собой некоторые предельные случаи, которые получаются из более общего выражения при $W_{\text{и}} \rightarrow \infty$ (мгновенное инициирование) или $W_{\text{и}} \rightarrow 0$ (медленное инициирование). Примером этого может быть

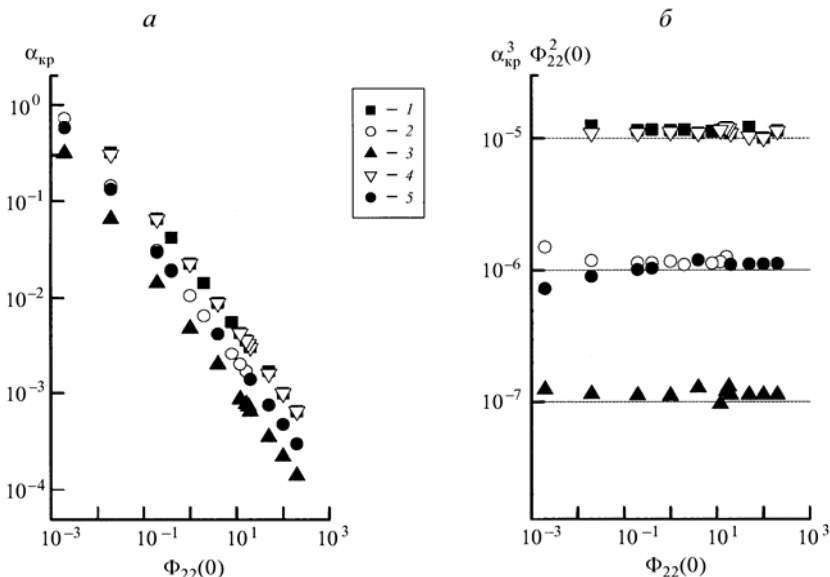


Рис. 5.3. Зависимость величины критической конверсии $\alpha_{кр}$ (а) и функции $\alpha_{кр}^3 \Phi_{22}^2(0)$ (б) от $\Phi_{22}(0)$ в живой полимеризации при медленном иницировании:

$I_0 = 1$ (1); 10^{-1} (2); 10^{-2} (3, 4) и 10^{-3} моль/л (5). $k_{и}/k_p = 10^{-5}$ (1-3) и 10^{-3} моль/л (4, 5)

следующая формула:

$$\frac{\alpha_{кр}^2 \Phi_{22}(0)}{I_0} = 1 - \exp \left[-\frac{k_{и}}{k_p \alpha_{кр} \Phi_{22}(0)} \right] \rightarrow \begin{cases} 1 & \text{при } k_{и} \rightarrow \infty \\ \frac{k_{и}}{k_p \alpha_{кр} \Phi_{22}(0)} & \text{при } k_{и} \rightarrow 0 \end{cases}$$

Однако отсутствие аналитического решения системы (5.10) не дает возможности получить этот результат в явном виде. Численный же расчет [4], результаты которого приведены на рис. 5.4, показывает, что формула (5.11) справедлива, когда $k_{и}/((k_p \alpha_{кр} \Phi_{22}(0)) \geq 6$. Если $k_{и}/((k_p \alpha_{кр} \Phi_{22}(0)) < 1$, то величина критической конверсии определяется выражением (5.12). Термин "мгновенное иницирование" следует относить к тому случаю, когда отношение $k_{и}/k_p > 0,1$ моль/л.

В работе [30] дано кинетическое решение задачи о живой полимеризации с медленным иницированием. При этом показано, что предлагаемый подход приводит к результатам, отличающимся от тех, которые обеспечивает статистическое решение. Однако вычисления, проведенные с использованием системы (5.10) (имея в виду, что иницирование протекает при взаимодействии инициатора с функциональной группой), дают, как это видно из данных, приведенных в табл. 5.2, иной результат.

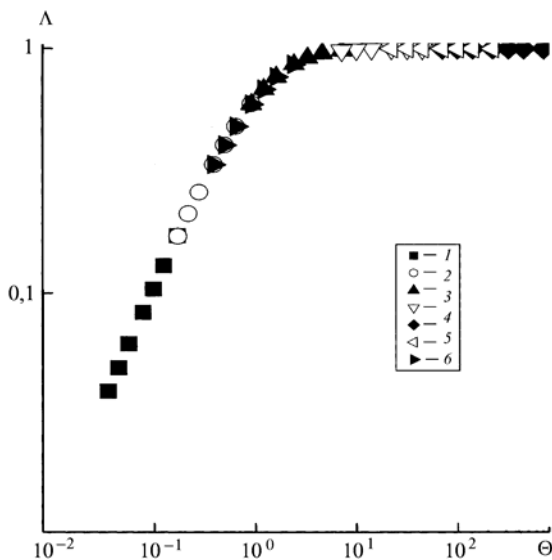


Рис. 5.4. Зависимость величины критической конверсии $\alpha_{кр}$ от скорости иницирования в живой полимеризации в обобщенных координатах

Кривая показывает области выполнения зависимостей (5.10) и (5.11).

$$\Lambda = \alpha_{кр}^2 \Phi_{22}(0) / I_0.$$

$$\Theta = (k_n/k_p) \alpha_{кр} \Phi_{22}(0).$$

$$\lg(k_n/k_p) = -5 \text{ (1); } -4 \text{ (2); } -3 \text{ (3); } -2 \text{ (4); } -1 \text{ (5); } 0 \text{ (6); } 1 \text{ (7)}$$

При этом уравнение для производящей функции имеет вид:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Phi(\vec{q})}{\partial t} = & k_n q_3 I F + k_p \left[\frac{\partial \Phi(\vec{q})}{\partial q_2} \cdot \frac{\partial \Phi(\vec{q})}{\partial q_3} - q_3 F \cdot \frac{\partial \Phi(\vec{q})}{\partial q_3} - q_2 R \cdot \frac{\partial \Phi(\vec{q})}{\partial q_2} \right] + \\ & + k_X (1 - q_3) \cdot \frac{\partial \Phi(\vec{q})}{\partial q_3} + k_t \cdot \left[\frac{1}{2} \cdot \frac{\partial \Phi(\vec{q})}{\partial q_3} - q_3 R \right] \cdot \frac{\partial \Phi(\vec{q})}{\partial q_3} + \\ & + q_3 k_n I \cdot \frac{\partial \Phi(\vec{q})}{\partial q_2} - q_2 k_n I \cdot \frac{\partial \Phi(\vec{q})}{\partial q_2} \end{aligned} \quad (5.9a)$$

Соответственно несколько изменится и система (5.10).

Таблица 5.2

Сравнение результатов, полученных в работе [30], с расчетами по модифицированной схеме (5.9a)

k_n/k_p I_0/m_0	0,01		0,1		1,0		10	
	[30]	(5.9a)	[30]	(5.9a)	[30]	(5.9a)	[30]	(5.9a)
0,001	0,020	0,020	0,030	0,031	0,032	0,033	0,032	0,033
0,01	0,046	0,048	0,083	0,089	0,100	0,108	0,105	0,109
0,1	0,102	0,112	0,204	0,236	0,316	0,367	0,332	0,385
0,5	0,177	0,204	0,375	0,448	0,707	0,758	0,864	0,855

Примечание. $F(0) = 10$, $\Phi_{22}(0) = 20$, концентрация мономера $m_0 = 5$ моль/л.

Полученные при решении модифицированной системы (5.10) значения критической конверсии во всех случаях оказываются несколько большими, чем полученные в работе [30]. Даже если учесть, что под конверсией в [30] понимают расход мономера α_m , а не функциональных групп, т. е. $\alpha_m = (m_0 - m)/m_0 = 2\alpha + \alpha^2$, где α – конверсия по функциональным группам, все равно согласия достичь не удастся. Возможно, эти расхождения связаны со способом построения в работе [30] ветвящегося процесса для учета реакции взаимодействия активных центров с "подвешенными" функциональными группами и получения в результате производящей функции $G_1(z_a)$ (уравнения (15) и (16) в работе [30]).

На рис. 5.5 показана связь между критической конверсией, $\Phi_{22}(0)$ и скоростью реакции передачи цепи для мгновенного (рис. 5.5, а) и медленного (рис. 5.5, б) инициирования [23]. В обоих случаях по оси ординат отложены инварианты, характерные для процессов в отсутствие передачи. Выбор подходящих координат для оси абсцисс позволяет свести всю массу "экспериментальных"

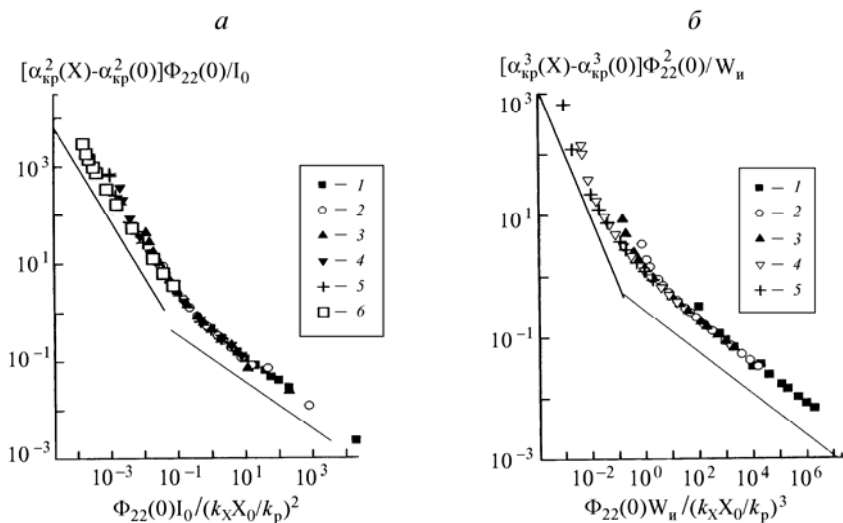


Рис. 5.5. Зависимость величины критической конверсии $\alpha_{кр}$ от $\Phi_{22}(0)$ в живой полимеризации при мгновенном (а) и медленном (б) инициировании и передаче цепи

$I_0 = 10^{-4}$ моль/л; а – $X_0 = 0$ (1); 1 (2–4, 6); 10^{-1} моль/л (5). $k_X/k_p = 10^{-3}$ (2); 10^{-2} (3); 10^{-1} (4–6). б – $W_{ii} = 10^{-4}$ (моль/л)². $X_0 = 0$ (1); 1 (2–4); 10^{-1} (5). $k_X/k_p = 10^{-3}$ (1, 2); 10^{-2} (3); 10^{-1} (4, 5). Скорость инициирования на данном и следующем рисунках отнесена к константе роста цепи, поэтому она выражается в (моль/л)².

Цифры у графиков – значение тангенса угла наклона прямых

данных на обобщенные кривые. Левая ветвь в обоих случаях демонстрирует наличие зависимости:

$$\alpha_{\text{кр}} \approx \frac{1}{2} \cdot \frac{k_X X_0}{k_p \Phi_{22}(0)} \quad (5.13)$$

Таким образом, в этом интервале кинетических параметров критическая конверсия определяется как отношение скорости передачи цепи к скорости роста на функциональных группах, принадлежащих полифункциональным (разветвляющим) мономерам. В некотором смысле это соотношение близко к формуле (5.3). Однако правые ветви кривых описываются соотношениями (5.11) и (5.12), соответственно для случая мгновенного и медленного инициирования.

Точки кроссовера для обоих случаев описываются следующими соотношениями:

$$\frac{k_p \Phi_{22}(0)}{k_X X_0} \approx \begin{cases} \frac{k_X X_0}{k_p I_0} & \text{для мгновенного инициирования} \\ \frac{(k_X X_0)^2}{k_p k_u I_0} & \text{для медленного инициирования} \end{cases} \quad (5.14)$$

Поэтому, если $k_X/k_p \approx 1$ и $X_0 \approx I_0$ необходимо использовать формулу (5.13), если $\Phi_{22}(0) < X_0$, то соотношения (5.11) или (5.12). Однако очевидно, что если $\Phi_{22}(0) < X_0$, то $\alpha_{\text{кр}}$ будет превышать 1, т. е. гель-точка будет недостижима. Это означает, что для практически значимых условий полимеризации смысл имеют именно формулы (5.11) и (5.12), т. е. реакция передачи цепи и, соответственно, реальная длина полимерной цепи для определения величины критической конверсии роли не играют. Другими словами, концентрация активных центров в первом случае и скорость инициирования во втором имеют значение не как факторы, задающие длину цепи (как это необходимо при условии выполнения формулы (5.4)), а определяют концентрацию второго реагента, участвующего в формировании макромолекулы – активного центра. В этом смысле формулы (5.11) и (5.12) близки к условию (5.2). Следует отметить, что все полученные выше соотношения применены не только к процессам гомополимеризации, но и к сополимеризации, если речь идет о сомономере с одинаковой реакционной способностью, различающихся лишь числом кратных связей в молекуле (например, монометакрилаты с диметакрилатами). В этом случае численное значение $\Phi_{22}(0)$ будет однозначно определяться составом сомономерной смеси: $\Phi_{22}(0) = \sum_i i(i-1)m_i$.

5.3.2. ТРЕХМЕРНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ И СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ С КВАДРАТИЧНЫМ ИЛИ ЛИНЕЙНЫМ ОБРЫВОМ ЦЕПИ [3, 4]

Рассмотрим теперь трехмерную полимеризацию с квадратичным обрывом цепи ($k_t \neq 0$, $k_x = k_{ty} = 0$). Результаты вычислений представлены на рис. 5.6, причем в качестве переменной на оси ординат использован инвариант, аналогичный тому, который определяет зависимость (5.13), а именно:

$$\alpha_{кр} \frac{k_p \Phi_{22}(0)}{k_t R} = \frac{k_p \alpha_{кр} \Phi_{22}(0)}{\sqrt{k_t W_{и}}}$$

При выборе подходящих координат для оси абсцисс все результаты образуют единую кривую, также разбивающуюся на два участка. Первый определяет зависимость критической конверсии

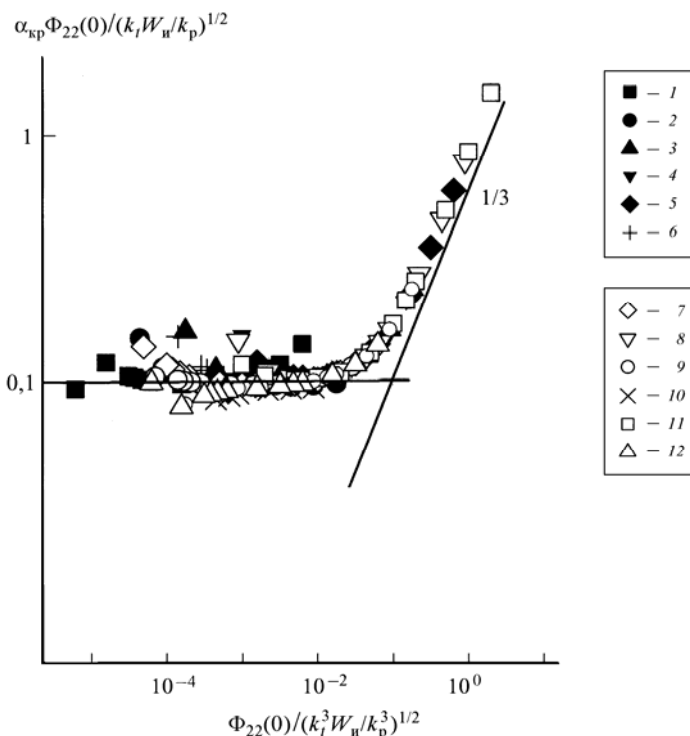


Рис. 5.6. Зависимость величины критической конверсии $\alpha_{кр}$ от условий радикальной полимеризации при обрыве цепи рекомбинацией

$W_{и} = 10^{-5}$ (1-4, 11, 12); $5 \cdot 10^{-5}$ (8-10) и 10^{-4} (моль/л)² (5-7). $k_t/k_p = 10^3$ (4, 5, 8); $2 \cdot 10^3$ (11, 12); $5 \cdot 10^3$ (3, 6); 10^4 (1, 7, 9); $5 \cdot 10^4$ (2) и 10^5 (10)

от кинетических параметров реакции полимеризации аналогично соотношению (5.13):

$$\alpha_{кр} \approx 0,33 \cdot \frac{\sqrt{k_t W_{и}}}{k_p \Phi_{22}(0)} \quad (5.15)$$

Величина критической конверсии пропорциональна отношению скоростей обрыва и роста цепи на разветвляющих функциональных группах (принадлежащих полифункциональным мономерам). Величина коэффициента пропорциональности обусловлена тем, что рассмотрен обрыв путем рекомбинации. Как будет показано ниже, диспропорционирование и линейный обрыв приводят к коэффициенту, равному 0,5. На втором участке строго выполняется соотношение (5.12). При этом точку кроссовера определяет равенство:

$$\frac{k_p \Phi_{22}(0)}{\sqrt{k_t W_{и}}} \approx \frac{k_t}{k_p} \quad (5.16)$$

Для обычных значений кинетических параметров: $W_{и} \approx 10^{-5}$ моль \times \times л $^{-1} \cdot$ с $^{-1}$, $k_t \approx 10^5$ и $k_p \approx 10^3$ л \cdot моль $^{-1} \cdot$ с $^{-1}$ [31], – выполняется соотношение (5.15), если $\Phi_{22}(0) < 1$ моль/л; в противоположном случае зависимость величины критической конверсии от условий полимеризации описывается формулой (5.11). Так, при трехмерной полимеризации диметакрилатов $\Phi_{22}(0) \approx 20$ моль/л. Следовательно, речь может идти только о соотношении (5.12). Таким образом, и при полимеризации с обрывом цепи критические условия не зависят от длины цепи, а определяются теми же параметрами, что и при живой полимеризации, а именно, среднемассовой функциональностью мономерной смеси и скоростью иницирования.

Результаты решения системы уравнений (5.10) для линейного обрыва (ингибированной полимеризации, $k_t = 0$, $k_{iY} \neq 0$) приведены на рис. 5.7. В широком, но разумном диапазоне значений скорости иницирования, константы обрыва k_{iY} и концентрации агента обрыва зависимость критической конверсии от условий полимеризации описывается соотношением, аналогичным (5.13), а именно:

$$\alpha_{кр} = 0,5 \cdot \frac{k_{iY} Y}{k_p \Phi_{22}(0)} \quad (5.17)$$

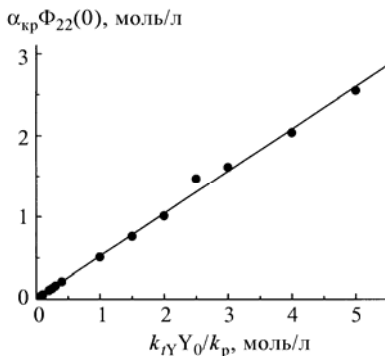
Этот результат обусловлен (при выбранных значениях кинетических констант, см. ниже табл. 5.5) критериальным соотношением типа (5.14):

$$\Psi = \frac{(k_{iY} Y)^3}{k_p^2 \Phi_{22}(0) W_{и}} > 1 \quad (5.14a)$$

Рис. 5.7. Зависимость величины критической конверсии $\alpha_{кр}$ от условий ингибированной полимеризации

$$W_{и}/k_p = 10^{-9} \div 10^{-1} \text{ (моль/л)}^2$$

Другими словами, при линейном обрыве формируются слишком короткие цепи, чтобы быть фактором, определяющим гелевую точку; момент гелеобразования в этом случае регулируется скоростью ветвления, как это характерно для живой полимеризации.



5.3.3. ТРЕХМЕРНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ С УЧЕТОМ "ПОДВЕШЕННЫХ" ДВОЙНЫХ СВЯЗЕЙ (ОБРЫВ ЦЕПИ ДИСПРОПОРЦИОНИРОВАНИЕМ) [6]

Обычным для трехмерной радикальной полимеризации является образование на ранних стадиях разбавленного раствора первичных макромолекул в собственном мономере. Следствием полинепределности исходных молекул мономера (олигомера) является то, что соответствующие звенья цепи несут на себе "подвешенные" двойные связи (ПДС), дальнейшее превращение которых определяется двумя факторами. С одной стороны, их локальная концентрация вблизи активного конца макрорадикала может быть существенно выше средней по объему концентрации двойных связей, что приводит к повышенному их расходу с образованием внутрицепных сшивок вместо межцепных. Вследствие этого возрастает кажущаяся реакционная способность ПДС, а критическая конверсия увеличивается [9]. С другой стороны, экранирование ПДС самой полимерной цепью, особенно при агрегировании последних, ведет к понижению реакционной способности вследствие стерического фактора. Наконец, может иметь место изменение реакционной способности двойной связи в зависимости от того, принадлежит ли она молекуле мономера или мономерному звену макромолекулы. Совместное действие всех этих факторов затрудняет выяснение истинной картины механизма образования сшивок при трехмерной радикальной полимеризации.

Действительно, в работах [27, 32–35] по кинетике трехмерной радикальной полимеризации раздельно наблюдали общую конверсию двойных связей (C_1) и "подвешенных" двойных цепей (C_p). При этом оказалось, что на начальных стадиях реакции, когда C_1 близка к нулю, C_p достигает значений $0,2 \div 0,4$. В пересчете на величину относительной реакционной способности ε ($\varepsilon = k_{p2}/k_{p1}$, где k_{p1} и k_{p2} – константы скорости реакции роста цепи на исходных и

"подвешенных" двойных связях) это дает $\varepsilon \gg 1$. В качестве сополимеризационной системы в работах [27, 36–38] использовали смесь стирола с $0,2 \div 2$ % (мол.) 2,2-бис-(4-винилоксифенил)пропана, в работе [39] – смесь ММА с $1 \div 2$ % (мол.) диметакрилата этиленгликоля. В обоих случаях нет никаких оснований для предположения о том, что реакционная способность винильных групп может возрасти при их "подвешивании" к полимерной цепи. Очевидно, в данном случае определяющим фактором является увеличение локальной концентрации "подвешенных" групп вблизи активного конца макрорадикала. Проведение трехмерной радикальной полимеризации в режиме живых цепей [26, 27] показало, что в этом случае $k_{p2}/k_{p1} \approx 0,3$, т. е. в случае живой полимеризации, когда уже в самом начале реакции концентрация макромолекул велика, а сами цепи малы по своей длине и поэтому эффект локального концентрирования "подвешенных" двойных связей пропадает, наблюдается их пониженная реакционная способность по сравнению с двойными связями в исходных мономере. По-видимому, в указанной системе решающими оказываются стерические ограничения. Снижение реакционной способности ПДС по сравнению с исходными двойными связями, ведет к образованию "рыхлых" взаимопроникающих кластеров, повышение – к образованию компактных плотноупакованных "зерен" [40].

Появление подходов, позволяющих достоверно оценивать изменение реакционной способности полинепределных мономеров (олигомеров) в ходе трехмерной радикальной полимеризации и данных, свидетельствующих о том, что такое изменение действительно имеет место, послужило стимулом для постановки расчетной задачи [6].

Учет изменения реакционной способности двойных связей в рамках предлагаемой схемы расчета означает, что необходимо выделить исходные (мономерные) реагенты из общего числа полимерных цепей и ввести для них свою производящую функцию $Z(\vec{q}) = \sum_i q_1 q_2^i m_i$ (m_i – концентрация i -функционального мономера). Так, в случае бифункциональных олигомеров (например, диметакрилатов) $Z(\vec{q}) = q_1 q_2^2 m_2$.

Кинетическая схема расхода m_i , выражаемая уравнением

$$\frac{dm_i}{dt} = -k_{p1} i m_i R$$

где k_{p1} – константа скорости роста на двойных связях, принадлежащих мономерам,

приводит к обыкновенному дифференциальному уравнению в частных производных для производящей функции

$$\frac{\partial Z(\vec{q})}{\partial t} = -k_{p1}q_2 \frac{\partial Z(\vec{q})}{\partial q_2} \mathbf{R} \quad (5.18)$$

решение которого методом характеристик дает

$$Z(\vec{q}) = \sum_i q_1 (q_2 e^{-k_{p1}\tau})^i m_i(0) \quad (5.19)$$

где $\tau = \int_0^t \mathbf{R}(\xi) d\xi$; $m_i(0)$ – начальная концентрация i -функционального мономера.

Уравнение (5.19) может быть расписано в виде системы для моментов, учитывающих распределение по двойным связям (индекс 2):

$$\begin{aligned} \frac{dZ}{dt} &= -k_{p1} \mathbf{R} Z_2 \\ \frac{dZ_2}{dt} &= -k_{p1} \mathbf{R} (Z_2 + Z_{22}) \\ \frac{dZ_{22}}{dt} &= -k_{p1} \mathbf{R} (2Z_{22} + Z_{222}) \\ \frac{dZ_{222}}{dt} &= -k_{p1} \mathbf{R} (3Z_{222} + Z_{2222}) \end{aligned} \quad (5.20)$$

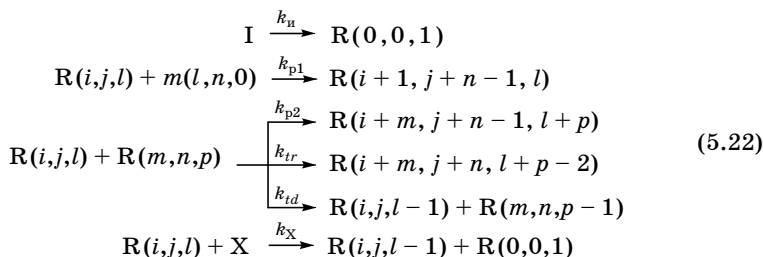
и т. д., т. е. получающаяся система является незамкнутой.

Однако необходимо учитывать, что исходная реакционная смесь состоит из мономерных молекул ограниченной функциональности. Это обстоятельство позволяет обрезать систему уравнений. Действительно, поскольку

$$\begin{aligned} Z_2(\vec{q}) &= q_1 \cdot \sum_{i=1}^n i q_2^{i-1} m_i \\ Z_{22}(\vec{q}) &= q_1 \cdot \sum_{i=1}^n i(i-1) q_2^{i-2} m_i \\ Z_{222}(\vec{q}) &= q_1 \cdot \sum_{i=1}^n i(i-1)(i-2) q_2^{i-3} m_i \end{aligned} \quad (5.21)$$

и так далее, то $Z_{22}(1) = 0$ для линейной полимеризации, $Z_{222}(1) = 0$, если функциональность не больше двух ($n = 2$), то $Z_{2222} = 0$, если n не больше трех.

Схема, описывающая процесс радикальной полимеризации, усложняется по сравнению с (5.6):



Соответственно изменяется система дифференциальных уравнений для концентраций макромолекул и моментов производящих функций. При этом меняются и начальные условия: при $t = 0$ $m(l,i,0) = m_i(0)$, все $\text{R}(i,j,l) = 0$.

Расчеты показывают [6], что с достаточно высокой степенью точности (табл. 5.3) выполняется полученный выше результат, а именно, что величина критической конверсии зависит только от второго момента распределения исходных молекул по функциональности $Z_{22}(0)$. При этом для живой полимеризации оказываются справедливыми формулы типа (5.11) и (5.12), а именно:

$$\alpha_{\text{кр}}^2 \cdot \frac{\varepsilon \Phi_{22}(0)}{I_0} = 1 \quad \text{и} \quad \alpha_{\text{кр}}^3 \cdot \frac{\varepsilon^2 \Phi_{22}^2(0)}{k_{\text{и}} I_0} \cdot k_{\text{p1}} = 1 \tag{5.23}$$

где $\varepsilon = k_{\text{p2}}/k_{\text{p1}}$.

Результаты расчета радикальной (с обрывом цепи) полимеризации представлены на рис. 5.8. Как и выше, в зависимости от соотношения кинетических параметров критическая конверсия определяется различными соотношениями. Если $k_{\text{p1}} Z_{22} / \sqrt{k_t W_{\text{и}}} < k_t / k_{\text{p2}}$, то выражение для гель-точки имеет вид:

$$\alpha_{\text{кр}} = \frac{1}{2} \cdot \frac{\sqrt{k_t W_{\text{и}}}}{k_{\text{p2}} Z_{22}} \tag{5.24}$$

В противоположном случае для критической конверсии оказывается справедливым соотношение, описывающее процесс живой полимеризации с медленным иницированием.

Отметим, что коэффициент 0,5 в выражении (5.24) обусловлен тем, что в расчете учитывали обрыв путем диспропорционирования. Для рекомбинации, как уже было сказано выше, справедливым оказывается коэффициент 0,33.

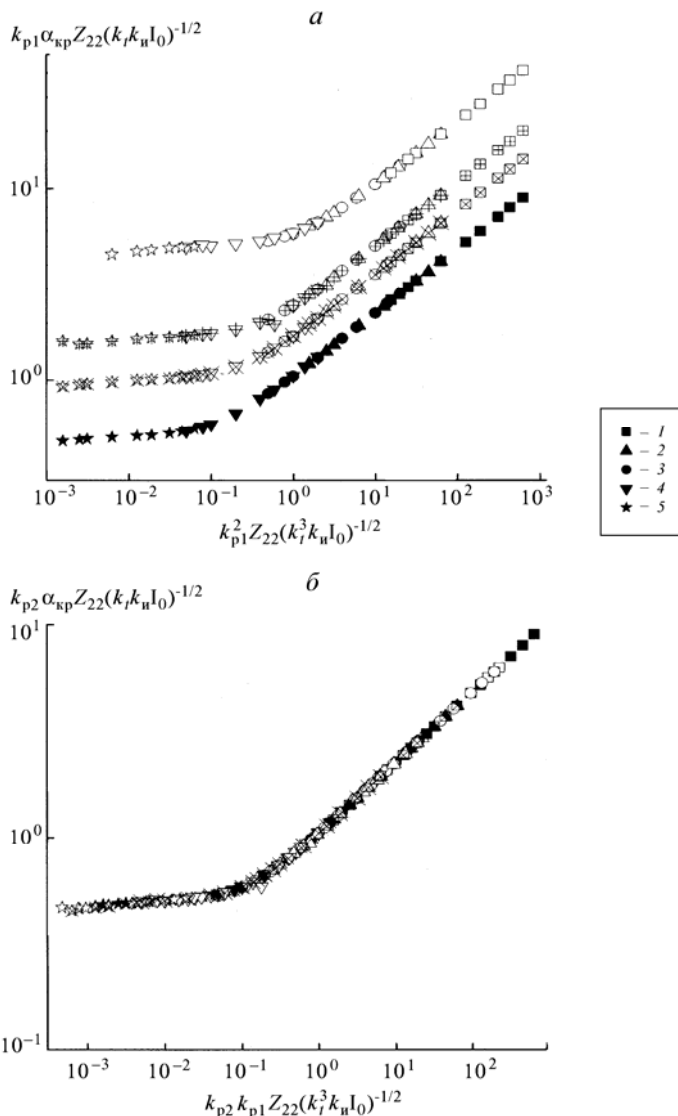


Рис. 5.8. Зависимость величины критической конверсии в радикальной полимеризации с обрывом цепи от второго момента распределения исходной мономерной смеси по функциональности $Z_{22}(0)$ без учета (а) и с учетом (б) величины ε

Цифры на кривых рис. 5.8, а – значения ε .
 $I_0 = 10^{-4}$ (1, 2) и 10^{-2} (3, 4, 5) моль/л. $k_u/k_{p1} = 10^{-5}$ моль/л. $k_t/k_{p1} = 10^3$ (1); 10^4 (2, 5) и 10^2 (3, 4)

Как было показано выше, наиболее корректной представляется оценка относительной константы роста цепи ε в работе [26]. Данная величина была оценена непосредственно по кинетическим измерениям расхода сомономеров и "подвешенных" групп и при этом получено $\varepsilon = 0,38$. Проведем ее оценку по формуле (5.23), полагая, как это заложено в исходных условиях расчетной схемы, константы сополимеризации сомономеров равными. Поскольку живую полимеризацию в работе [26] осуществляли вводя в систему аддукт олигомерного полистирола и нитроксила (2,2,6,6,-тетраметил-1-пиперидиноксил) инициирование можно считать мгновенным. Таким образом:

$$\varepsilon = \frac{I_0}{\alpha_{кр} Z_{22}(0)} \quad (5.23a)$$

В табл. 5.4 приведены результаты расчета. Как видно, в результате усреднения по всем 15 значениям, полученным при различных условиях проведения эксперимента, $\varepsilon = 0,35 \pm 0,1$, что практически совпадает с величиной $\varepsilon = 0,38$, полученной из независимых кинетических измерений в работе [26].

Следовательно, использование величины критической конверсии для оценки реакционной способности ПДС возможно, но должно быть основано на формулах, полученных в данной работе. Очевидно, что экспериментальное определение $\alpha_{кр}$ при этом

Таблица 5.3

Зависимость величины критической конверсии от соотношения констант скорости роста цепи ε на "подвешенной" и мономерной двойной связи при живой полимеризации

$Z_2(0)$	$Z_{22}(0)$	$Z_{222}(0)$	$\alpha_{кр}$			
			$\varepsilon = 1$	$\varepsilon = 0,5$	$\varepsilon = 0,2$	$\varepsilon = 0,1$
10	1	3	31,44/4,68	44,80/7,36	71,70/13,56	101,06/21,67
10	5	15	14,12/1,58	19,92/2,56	31,62/4,67	44,75/7,47
10	10	30	9,99/1,01	14,11/1,60	22,23/3,00	31,64/4,68
1	20	114	6,93/0,63	9,98/1,00	13,55/1,85	21,86/2,94
5	20	90	7,07/0,63	9,98/1,00	15,43/1,85	21,86/2,94
10	20	60	7,07/0,63	9,99/1,00	15,66/1,85	21,83/2,94
20	20	0	7,07/0,63	9,99/1,00	15,66/1,85	21,88/2,94

Примечания. 1. В числителе – для значений $k_n/k_p = 1$ моль/л, в знаменателе – для $k_n/k_p = 10^{-4}$ моль/л; $I_0 = 10^{-3}$ моль/л. 2. В терминах рецептуры исходной композиции для трехкомпонентной смеси монофункционального (концентрация m_1), бифункционального (m_2) и трехфункционального (m_3) мономеров $Z_2(0) = m_1 + 2m_2 + 3m_3$, $Z_{22}(0) = 2m_2 + 6m_3$, $Z_{222}(0) = 6m_3$ (см. формулы (5.21)).

Таблица 5.4

**Рассчитанные значения относительной константы роста цепи
на "подвешенной" двойной связи по данным работы [26]**

$Z_{22},$ моль/л	$\alpha_{кр}$				$\varepsilon = k_{p2}/k_{p1}$			
	$I_0 \cdot 10^3, \text{ моль/л}$				$I_0 \cdot 10^3, \text{ моль/л}$			
	34	23	9,9	6,1	34	23	9,9	6,1
0,17	0,91	—	—	—	0,24	—	—	—
0,255	0,81	—	—	—	0,20	—	—	—
0,272	0,66	0,42	0,27	0,20	0,29	0,48	0,50	0,56
0,356	0,62	—	—	—	0,25	—	—	—
0,513	0,49	0,36	0,24	0,16	0,27	0,34	0,33	0,45
0,714	0,43	—	—	—	0,26	—	—	—
0,85	0,38	—	—	—	0,28	—	—	—
1,02	0,32	—	—	—	0,32	—	—	—
1,36	0,27	—	—	—	0,34	—	—	—

Пр и м е ч а н и е. k_{p1} и k_{p2} – константы скорости роста цепи на свободных (в мономерах) и "подвешенных" двойных связях.

должно проводиться в условиях, исключающих локализацию ПДС вблизи активного конца растущих цепей, т. е. либо в условиях, обеспечивающих режим живой полимеризации, либо же при достаточно малых концентрациях полинепредельного сомомера [38, 41]. Кроме того, недавно было установлено, что к таким условиям относится также проведение трехмерной радикальной полимеризации в присутствии больших концентраций агентов передачи цепи [3] или ингибиторов [4, 5], уменьшающих среднюю длину цепей до нескольких звеньев (вместо обычных 10^2 – 10^3 звеньев).

5.3.4. ОБОБЩЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ КРИТИЧЕСКОЙ КОНВЕРСИИ

Анализ решений, представленных в разд. 5.3.1–5.3.3, показывает, что величина критической конверсии связана с кинетическими условиями процесса трехмерной радикальной полимеризации сложным образом. В зависимости от соотношения скоростей реакций инициирования и обрыва материальной цепи (условия (5.12) или (5.15)), гель-точку определяет или только скорость инициирования, или только скорость обрыва. Первое условие реализуется в том случае, когда возможности для ветвления цепи велики, т. е. при высокой концентрации полинепредельного мономера. Тогда существенным фактором служит кинетика накопления активных центров. Во втором случае длина материальной

Таблица 5.5

Формулы для критической конверсии ($\alpha_{кр}$)

Тип процесса	Φ_{22} мала	Φ_{22} велика	Критериальные условия
ЖТРП, мгновенное иницирование	$\frac{\alpha_{кр}^2 \Phi_{22}}{I_0} \approx 1 \quad (5.11)$		$\frac{k_i}{k_p \alpha_{кр} \Phi_{22}} > 6$
То же + передача цепи	$\alpha_{кр} \approx 0,5 \cdot \frac{k_X X_0}{k_p \Phi_{22}} \quad (5.13)$	$\frac{\alpha_{кр}^2 \Phi_{22}}{I_0} \approx 1 \quad (5.11)$	$\Phi_{22} > \frac{(k_X X_0)^2}{k_p^2 I_0}$
ЖТРП, медленное иницирование	$\frac{\alpha_{кр}^3 \Phi_{22}^2 k_p}{W_i} \approx 1 \quad (5.12)$		$\frac{k_i}{k_p \alpha_{кр} \Phi_{22}} < 1$
То же + передача цепи	$\alpha_{кр} \approx 0,5 \cdot \frac{k_X X_0}{k_p \Phi_{22}} \quad (5.13)$	$\frac{\alpha_{кр}^3 \Phi_{22}^2 k_p}{W_i} \approx 1 \quad (5.12)$	$\Phi_{22} > \frac{(k_X X_0)^3}{k_p^2 k_i I_0}$
Обычная ТРП (медленное иницирование, обрыв рекомбинацией)	$\alpha_{кр} \approx 0,33 \cdot \frac{\sqrt{k_t W_i}}{k_p \Phi_{22}} \quad (5.15)$	$\frac{\alpha_{кр}^3 \Phi_{22}^2 k_p}{W_i} \approx 1 \quad (5.12)$	$\Phi_{22} > \frac{\sqrt{k_t^3 W_i}}{k_p^2}$
Обычная ТРП (медленное иницирование, линейный обрыв)	$\alpha_{кр} \approx 0,5 \cdot \frac{k_t Y}{k_p \Phi_{22}} \quad (5.17)$	—	—
Обычная ТРП (учет ПДС, обрыв диспропорционированием)	$\alpha_{кр} \approx 0,5 \cdot \frac{\sqrt{k_t W_i}}{k_p \Phi_{22}} \quad (5.24)$	—	$\frac{k_{p1} Z_{22}}{\sqrt{k_t W_i}} < \frac{k_t}{k_{p2}}$

Примечания.

1. ТРП – трехмерная радикальная полимеризация.
2. ЖТРП – ТРП в режиме живых цепей ("безобрывная" ТРП).
3. $\Phi_{22} = \Phi_{22}(0) = \sum_i i(i-1)m_i$, где i – число кратных связей в молекуле i -го мономера, m_i – молярная концентрация i -го мономера.
4. $Z_{22} \equiv Z_{22}(0) = \sum_i i(i-1)m_i$.
5. При обрыве рекомбинацией в формуле (5.24) вместо численного коэффициента 0,5 будет 0,33.

цепи играет важную роль, поскольку при низкой концентрации полинепредельного мономера лимитирующим становится число "подвешенных" двойных связей (вероятных точек ветвлений), приходящихся на полимерную цепь. Но в любом случае важным определяющим фактором является среднемассовая функциональность исходной мономерной смеси.

В табл. 5.5 в обобщенном виде сведены результаты расчетов, описанных в разд. 5.3.1–5.3.3 и опубликованных в работах [3–7] в виде формул с критериальными условиями их выполнимости.

5.4. СОПОСТАВЛЕНИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ КРИТИЧЕСКОЙ КОНВЕРСИИ С ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМИ РЕЗУЛЬТАТАМИ

Наибольшее число экспериментальных данных в области трехмерной радикальной полимеризации получено на примере олигомеров акрилового ряда типа RM_n , где М – акриловая или метакриловая группа, $n = 2-6$), их смесей с мономерами ($n = 1$), а также дивинилбензолов и их смесей со стиролом и другими сомономерами.

В случае обычной радикальной полимеризации с квадратичным обрывом цепей согласно формулам как (5.12), так и (5.15) величина $\alpha_{кр}$ растет с увеличением скорости иницирования W_i . Однако даже при максимально достижимых величинах $W_i \approx 10^{-2}$ моль \cdot л $^{-1} \cdot$ с $^{-1}$ значение $\alpha_{кр}$ не превышает 10^{-2} (с учетом того, что $\Phi_{22}(0) \approx 20$ моль/л, $k_p \approx 10^2-10^3$ л \cdot моль $^{-1} \cdot$ с $^{-1}$). Данные такого рода непригодны для сопоставления с экспериментом, так как погрешность измерений критической конверсии в области $\alpha_{кр} \leq 10^{-2}$ соизмерима с измеряемой величиной. Наши измерения, проведенные на большом массиве диметакрилатов RM_2 с различной химической природой R при $W_i = 10^{-8}-10^{-6}$ моль \cdot л $^{-1} \cdot$ с $^{-1}$, дают возможность экспериментально оценить лишь верхний предел величины $\alpha_{кр} \leq 10^{-2}$. Прогноз по формуле (5.11) дает оценку $10^{-4} \leq \alpha_{кр} \leq 10^{-2}$. Величина $\alpha_{кр} = 2,9 \cdot 10^{-2}$, лежащая вне пределов погрешности, обнаружена лишь в одном случае для диметакрилата этиленгликоля [42]. Она значительно выше теоретического прогноза ($\alpha_{кр} = 2 \cdot 10^{-4}$). Сдвиг экспериментальной величины на два десятичных порядка в сторону увеличения интерпретирован [42] (см. также [9]) как проявление циклизации и резкого снижения реакционной способности "подвешенных" двойных связей по сравнению с исходными двойными связями диметакрилата.

Наиболее продуктивным способом – сопоставлением теории с экспериментом представляется случай, обеспечивающий сдвиг $\alpha_{кр}$ в область больших значений, что удастся достигнуть либо за счет умень-

шения $\Phi_{22}(0)$ путем разбавления системы монофункциональным сомономером, или же при использовании достаточных количеств высокоэффективных ингибиторов радикальной полимеризации.

Ингибированная полимеризация диметакрилатов

Радикальную полимеризацию диметакрилата триэтиленгликоля, инициированную дициклогексилпероксидикарбонатом (ДЦП) в присутствии больших количеств ингибиторов и бензохинона (БХ) или тринитротолуола (ТНТ), проводили в цилиндрических ампулах, вакуумированных и запаянных (высота 250 мм, диаметр 3–3,5 мм) [3]. Конверсию регистрировали по контракции (смещение мениска отслеживали с точностью до 0,1 мм; общая величина смещения к моменту гелеобразования в выбранном интервале ингибирования составляла 3–10 мм). Точку гелеобразования регистрировали по потере текучести. Сопоставление с другими методиками [26] показало, что этот метод дает достаточно точное значение критической конверсии. Полученные результаты представлены в табл. 5.6.

Таблица 5.6

Сопоставление экспериментальных и расчетных значений $\alpha_{кр}$ для ингибированной полимеризации диметакрилата триэтиленгликоля

Ингибитор		$k_{iY}, \text{с}^{-1}$	Критическая конверсия		
Название	Концентрация, моль/л		Эксперимент	Расчет по формуле (5.4а)	Расчет по формуле (5.17)
ТНТ	0,05	5	$\approx 0,01$	$3,6 \cdot 10^{-3}$	$8,9 \cdot 10^{-4}$
	0,1	10	0,06	$7,2 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$
	0,2	20	0,08	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$3,6 \cdot 10^{-3}$
	0,5	50	0,11	$3,6 \cdot 10^{-2}$	$9 \cdot 10^{-3}$
БХ	0,005 (4)*	10	0,065	$7,2 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$
	0,005 (2)*	10	0,055	$7,2 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$
	0,005 (1)*	10	0,045	$7,2 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$
	0,01	20	0,085	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$3,6 \cdot 10^{-3}$
	0,05	100	0,125	$7,2 \cdot 10^{-2}$	$1,8 \cdot 10^{-2}$
	0,01	200	0,135	$1,4 \cdot 10^{-1}$	$3,6 \cdot 10^{-2}$
	0,03	600	0,16	$4,3 \cdot 10^{-1}$	$7,2 \cdot 10^{-2}$
	0,05	1000	0,19	$7,2 \cdot 10^{-1}$	$1,8 \cdot 10^{-1}$

П р и м е ч а н и я. 1. ТНТ – тринитротолуол ($k_{iY} \approx 10^2 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$), БХ – бензохинон ($k_{iY} \approx 2 \cdot 10^3 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$), ($k_p \approx 350 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ [31]), $M_0 \approx 4 \text{ моль/л}$, $\Phi_{22}(0) \approx 8 \text{ моль/л}$. 2. Молярное соотношение инициатор/ингибитор = 2, инициатор – дициклогексилпероксидикарбонат. 3. В серии, отмеченной "*", кинетику полимеризации регистрировали методом прецизионной калориметрии; цифры в скобках – скорость инициирования $W_{и} \cdot 10^{-7} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.

Из таблицы следует, что в области наибольших длин растущих полимерных цепей (при наименьших значениях параметра k_{tY}) наблюдается очень сильное (на порядки) расхождение расчетных и экспериментальных значений критической конверсии, но затем, по мере снижения молекулярной массы (с ростом k_{tY}) экспериментальные и расчетные величины сближаются. При этом наилучшее совпадение наблюдается при использовании для расчета $\alpha_{кр}$ формулы (5.17). Поскольку основной причиной завышенных экспериментальных значений $\alpha_{кр}$ является циклизация [9], представляющая собой внутрицепное сшивание “подвешенных” двойных связей, можно полагать, что с уменьшением длины растущих полимерных цепей при увеличении k_{tY} вероятность циклизации уменьшается. Поэтому сопоставление с экспериментом в области именно наибольших значений k_{tY} позволяет выявить реальное преимущество формулы (5.17) как наиболее точной. В то же самое время полученный результат означает, что предлагаемый расчет дает правильную оценку величины критической конверсии не только в той области параметров, где справедлива формула (5.17), но и там, где выполняется соотношение (5.12).

Это тем более важно, что очень часто [43] величину отклонения экспериментальных значений $\alpha_{кр}$ от расчетных рассматривают как тест, позволяющий оценивать вклад циклических структур в полимерных сетках, и при этом расчет $\alpha_{кр}$ основывают на формуле (5.4) Флори–Штокмайера. Очевидно, что применение соотношения (5.17) в этом случае позволит предотвратить ошибочные заключения.

Сополимеризация дивинилбензола (*m*-ДВБ) со стиролом

При уменьшении содержания полифункционального агента (*m*-ДВБ) в исходной сомономерной смеси ожидалось [41], что вероятность циклизации упадет до пренебрежимо малой величины, что обеспечит “идеальную” структуру полимерной сетки. Подтверждение этого вывода искали в совпадении расчетных и экспериментальных значений $\alpha_{кр}$, причем для расчета использовали формулу Флори–Штокмайера:

$$\alpha_{кр} = \frac{1}{\rho(\bar{P}_w - 1)} \quad (5.4a)$$

где ρ – молярная доля сшивающего агента (*m*-ДВБ); \bar{P}_w – среднемассовая степень полимеризации первичных полимерных цепей, т. е. цепей, которые образовались бы в отсутствие сшивающего агента к моменту, соответствующему точке гелеобразования.

Величину \bar{P}_w определяли методом ГПХ при глубинах превращения, меньших $\alpha_{кр}$, с последующей экстраполяцией к нулевой

конверсии. Результаты представлены в табл. 5.7. Поскольку при выбранных значениях кинетических констант (см. примечание к табл. 5.7) критериальное условие для оценки $\alpha_{кр}$ определяет выбор формулы (5.15), именно последняя и использована при расчетах.

Из данных табл. 5.7 следует, что вывод авторов [41] о том, что при малых концентрациях *м*-ДВБ (последняя строка в таблице) достигается состояние “идеальной” сетки, вызывает серьезные сомнения. Столь же сомнительным представляется вывод о достижении состояния “идеальной” сетки, сделанный в работе [36], касающийся сополимеризации диметакрилатов с монометакрилатами. В этом случае совпадение экспериментальных и расчетных по формуле (5.4а) значений $\alpha_{кр}$ достигалось при еще меньших значениях бифункционального компонента – при 0,03 % (мол.) диметакрилата. Перерасчет по формуле (5.15) и в этом случае приводит к значительно более низким значениям $\alpha_{кр}$ и таким образом указывает на то, что, вопреки выводам авторов [36], вклад циклических структур достаточно велик.

Вклад циклизации остается существенным и в тех случаях, когда длину “первичных” цепей удастся снизить на несколько порядков за счет интенсивной передачи цепи в ходе полимеризационного процесса [36], хотя тенденция к подавлению циклизации при этом отчетливо просматривается. Так, например, в случае полимеризации диметакрилатов отношение экспериментального значения критической конверсии к расчетному снижается от 100 (при $\bar{P}_w = 1000$ в отсутствие передатчика) до 13 ($\bar{P}_w = 142$) и далее до 7–8 ($\bar{P}_w = 64$) в присутствии высокоэффективных передатчиков цепи (додецилмеркаптанов). В случае диаллильных

Таблица 5.7

Сравнение экспериментальных и расчетных значений $\alpha_{кр}$ при сополимеризации *м*-ДВБ со стиролом

<i>м</i> -ДВБ, % (мол.)	$\bar{P}_w \cdot 10^{-3}$	$\Phi_{22}(0)$	$\alpha_{кр}$		
			экспери- мент	расчет по формуле (5.4а)	расчет по формуле (5.15)
1	1,19	0,154	0,215	0,0425	0,032
0,5	0,79	0,077	0,333	0,133	0,065
0,25	0,74	0,039	0,488	0,271	0,128
0,17	0,67	0,026	0,549	0,435	0,192

Примечание. Сополимеризация в блоке, инициированная ДАК ($4 \cdot 10^{-2}$ моль/л) при 60 °С, $W_n = 4 \cdot 10^{-7}$ моль \cdot л $^{-1} \cdot$ с $^{-1}$, $k_p = 200$ л \cdot моль $^{-1} \cdot$ с $^{-1}$, $k_t = 10^7$ л \cdot моль $^{-1} \cdot$ с $^{-1}$, $\Phi_{22}(0) = 15,4$ моль/л для *м*-ДВБ.

мономеров, являющихся активными передатчиками цепи, при наименьших значениях $\bar{P}_w = 39-49$ это отношение падает до 5,2–5,5. Эта тенденция проявляется не только при уменьшении длины цепи, но и при увеличении ее жесткости [37].

В случае ингибированной полимеризации диметакрилатов, рассмотренной выше (табл. 5.6), совпадение расчетных и экспериментальных значений критической конверсии осуществляется при \bar{P}_w порядка нескольких единиц. По-видимому, это и является основной причиной того, что вклад циклизации близок к нулю и тем самым достигается “идеальная” структура сетки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Flory P. J. Principles of Polymer Chemistry. Ithaka, N. Y.: Cornell Univ. Press, 1953.
2. Stockmayer W. // J. Chem. Phys. 1943. V. 11, № 1. P. 45.
3. Королев Г. В., Иржак Т. Ф., Иржак В. И. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43, № 12. С. 2106.
4. Королев Г. В., Иржак Т. Ф., Иржак В. И. // Хим. физика. 2002. Т. 21, № 2. С. 58.
5. Королев Г. В., Иржак Т. Ф., Иржак В. И. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43, № 6. С. 970.
6. Королев Г. В., Иржак Т. Ф., Иржак В. И. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44, № 1. С. 5.
7. Иржак В. И., Иржак Т. Ф., Королев Г. В. // Критическая конверсия при трехмерной полимеризации. ИПХФ РАН: Черноголовка, 2002.
8. Иржак В. И. // Успехи химии. 2004. Т. 73, № 3. С. 275.
9. Иржак В. И., Розенберг Б. А., Ениколопан Н. С. Сетчатые полимеры. Синтез, структура, свойства. М.: Наука, 1979.
10. Кучанов С. И. Методы кинетических расчетов в химии полимеров. М.: Химия, 1978.
11. Chambon F., Winter H. H. // Polymer Bull. 1985. V. 13, № 4. P. 499.
12. Энтелис С. Г., Евреинов В. В., Кузаев А. И. Реакционноспособные олигомеры. М.: Химия, 1985.
13. Gordon M. // J. Chem. Phys. 1954. V. 22, № 3. P. 610.
14. Творогов Н. Н. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18, № 9. С. 1919.
15. Творогов Н. Н., Берлин А. А. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19, № 6. С. 1274.
16. Творогов Н. Н., Кондратьева А. Г. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20, № 7. С. 1550.
17. Королев Г. В. // Доклады 1-й Всесоюзной конференции по химии и физико-химии реакционноспособных олигомеров. Черноголовка: ИХФ АН СССР. 1977. Т. 1. С. 144.
18. Берлин А. А., Королев Г. В., Кефели Т. Я., Сивергин Ю. М. Акриловые олигомеры и материалы на их основе. М.: Химия, 1983.

19. Королев Г. В., Могилевич М. М., Голиков И. В. Сетчатые полиакрилаты: микрогетерогенные структуры, физические сетки, деформационно-прочностные свойства. М.: Химия, 1995.
20. Кучанов С. И., Письмен Л. М. // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13, № 10. С. 2035.
21. Galina H., Dušek K. // Polymer. 1980. V. 17, № 1. P. 185.
22. Anseth K. S., Bowman Ch. N. // J. Polymer Sci., Polymer Phys. 1995. V. 33, № 12. P. 1769.
23. Okay O., Kurz M., Lutz K., Funke W. // Macromolecules. 1995. V. 28, № 8. P. 2728.
24. Sun X., Chiu Y. Y., Lee J. // Ind. Eng. Chem. 1997. V. 36, № 4. P. 1343.
25. Королев Г. В., Марченко А. П. // Успехи химии. 2000. Т. 69, № 5. С. 447.
26. Ide N., Fukuda T. // Macromolecules. 1999. V. 32, № 1. P. 95.
27. Ide N., Fukuda T. // Macromolecules. 1997. V. 30, № 15. P. 4268.
28. Джавадян Э. А., Иржак В. И., Розенберг Б. А. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41, № 4. С. 624.
29. Bansil R., Herrmann H. J., Stauffer D. // J. Polymer Sci., Polymer Sympos. 1985. V. 73. P. 175.
30. Dušek K., Somvarsky J. // Polymer Bull. 1985. V. 13, № 3. P. 313.
31. Денисов Е. Т. Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций. М.: Наука, 1971.
32. Holdway J., Haward R. N., Parsons W. // Makromol. Chem. 1978. B. 179. S. 1939.
33. Mrkvichkova L., Kratochvil P. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1981. V. 19. P. 1675.
34. Landlin D. T., Macosco C. W. // Macromolecules. 1988. V. 21, № 3. P. 846.
35. Matsumoto A., Okuno S., Aota H. // Macromol. Sympos. 1995. V. 93. P. 1.
36. Mitomi D., Matsumoto A., Aota H., Ikeda J. // Polymer. 2000. V. 41, № 4. P. 1321.
37. Matsumoto A., Yamashita Y., Oiwa M. // J. Thermoset. Plast Jpn. 1993. V. 14, № 1. P. 139.
38. Soper B., Haward R. N., White E. F. T. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1972. V. 10. P. 2545.
39. Matsumoto A., Mitomi D., Aota H., Ikeda Y. // Polymer. 2000. V. 41, № 4. P. 1321.
40. Сальников В. А., Больбум Н. М. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 30, № 12. С. 2551.
41. Matsumoto A., Okuno S., Aota H. // Angew. Makromol. Chem. 1996. B. 240. S. 275.
42. Funke W., Okay O., Yoos-Müller. // Adv. Polymer Sci. 1998. V. 136. P. 139.
43. Matsumoto A., Kitaguchi Y., Sonoda O. // Macromolecules. 1999. V. 32, № 25. P. 8336.

СВОЙСТВА СЕТЧАТЫХ ПОЛИМЕРОВ И СОПОЛИМЕРОВ

В настоящей главе с единых позиций в рамках модели физической сетки дана интерпретация особенностей проявления упругих и прочностных свойств сетчатых полимеров на примере сетчатых полиакрилатов и сетчатых сополимеров олигомеров с винильными мономерами. Плодотворность развиваемого подхода демонстрируют предложенные на его основе механизмы перехода стеклообразных сетчатых сополимеров в высокоэластическое и вынужденно-эластическое состояние.

6.1. СЕТЧАТЫЕ ПОЛИАКРИЛАТЫ. ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Результаты систематического изучения физико-механических свойств сетчатых полиакрилатов, синтезированных трехмерной радикальной полимеризацией олигомеров различных классов, приведены в статьях и обзорах [1, 2–5], в которых сделана попытка установить зависимость изменения этих свойств от химической структуры исходных олигомеров. Эта проблема была успешно решена одним из нас [6, с. 148] с позиций доминирующего влияния на упругие и прочностные свойства сетчатых полимеров физической сетки. Термином "физическая сетка" обозначена система межмолекулярных взаимодействий (ММВ), образующих непрерывную пространственную сетку лабильных физических связей (узлов)*.

Свойства полимеров, в том числе сетчатых полимеров (упругие, прочностные, релаксационные), в проявлении которых важную роль играет время приложения механической нагрузки или любого другого силового поля, по существу, являются кинетическими свойствами [9–12]. Очевидно, что сопротивление деформации (упругость), разрушению (прочность) при силовом воздействии, а также способность восстанавливать исходное состояние после снятия силового поля (релаксация) определяются степенью связности составных элементов материала между собой. Количественной мерой степени связности служит концентрация химиче-

* Различные типы межмолекулярных взаимодействий в полимерах и возможность аппроксимирования систем ММВ в виде сетки физических связей (модель физической сетки) рассмотрены в монографиях [6, 7] и обзоре [8].

ских и физических узлов (v_x и v_ϕ) в единице объема полимера. Эффективная концентрация физических узлов не является константой данного материала как концентрация узлов химической сетки, а зависит от условий, в которых производится измерение свойства (времени и температуры испытания). Чем короче время силового воздействия и чем ниже температура эксперимента, тем большая доля узлов физической сетки, которая оказывает сопротивление силовому воздействию (см. разд. 6.2.1).

Сочетание химических и физических узлов сетки определяет молекулярную подвижность, ответственную за свойства сетчатых полимеров. Упругие, прочностные и релаксационные свойства сетчатых полиакрилатов следует рассматривать как функцию суммарной сетки, включающую две составляющие: постоянную химическую сетку ковалентных связей и налагающуюся на нее переменную сетку межмолекулярных взаимодействий (физическую сетку). Химическая сетка является константой данного сетчатого полимера, ее густота определяется строением исходного олигомера и режимом трехмерной полимеризации. Густота физической сетки переменна; как отмечалось выше, она зависит от теплоты диссоциации E_a связей ММВ и условий эксперимента, а также от пространственного расположения атомных групп, образующих физические узлы.

Следовательно, вклад физической сетки в сопротивление деформированию определяется степенью реализации потенциальных узлов физической сетки в виде связей ММВ, которая наряду с величинами E_a и условиями эксперимента зависит также от типа молекулярной упаковки данного полимера.

Далее, в рамках сеточной модели, рассмотрены ключевые экспериментальные данные о физико-механических свойствах сетчатых полиакрилатов различных классов [6, с. 166].

Влияние химической структуры олигомеров на физико-механические свойства сетчатых полиакрилатов

Химическая структура молекул олигомеров включает следующие основные элементы, влияющие на физико-механические свойства сетчатых полиакрилатов:

- потенциальные узлы химической сетки полимера (двойные связи акрильных и метакрильных групп), реализующиеся в ходе полимеризации полностью или частично;
- потенциальные узлы физической сетки (атомные группы – центры межмолекулярных взаимодействий), реализующиеся лишь частично из-за стерических препятствий и замораживания подвижности в связи с образованием химической сетки;
- связи с пониженным потенциальным барьером вращения, которые обеспечивают высокий уровень молекулярной подвижно-

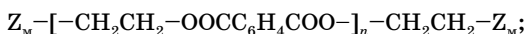
сти и тем способствуют диссипации энергии механического воздействия;

– объемные атомные группы – источник стерических затруднений.

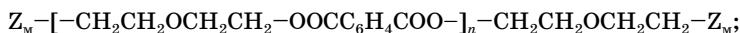
Все это необходимо учитывать при сравнении физико-механических свойств сетчатых полиакрилатов, различающихся химической структурой.

Распространенным приемом сравнительного изучения физико-механических свойств сетчатых полиакрилатов является выбор в качестве объектов исследования серии полимеров, получаемых полимеризацией олигомеров – членов так называемых олигомергомомогических рядов. Каждый олигомергомомогический ряд составляют олигомеры с последовательно увеличивающимся числом звеньев n в олигомерном блоке. Рассматривались сетчатые полимеры олигомергомомогических рядов олигоэфиракрилатов и олигокарбонатакрилатов [6, с. 166].

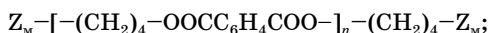
Олигоэфирметакрилаты представлены олигомергомомогическими рядами МЭФ, МДФ и МБФ, полученными на основе терефталевой кислоты и этиленгликоля, диэтиленгликоля или бутиленгликоля соответственно:



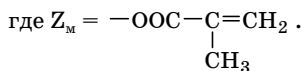
$$n = 1-4 \text{ (МЭФ)}$$



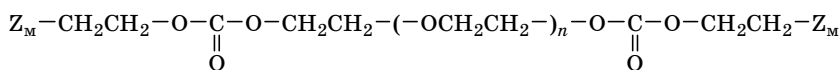
$$n = 1-5 \text{ (МДФ)}$$



$$n = 1-4 \text{ (МБФ)}$$

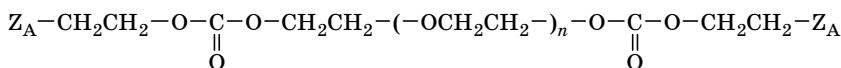


Олигокарбонатметакрилаты представлены рядом МЭКЭ–МЭКП–МЭКБ:



$$n = 1 \text{ (МЭКЭ)}; n = 2 \text{ (МЭКП)}; n = 3 \text{ (МЭКБ)}$$

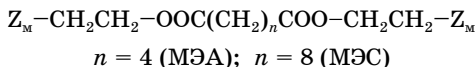
Олигокарбонатакрилаты представлены рядом АЭКЭ–АЭКБ–АЭКГ с более широким изменением n :



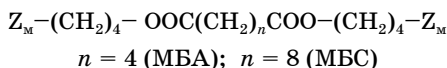
$$n = 1 \text{ (АЭКЭ)}; n = 3 \text{ (АЭКБ)}; n = 5 \text{ (АЭКГ)}$$



К олигоэфирметакрилатам на основе этиленгликоля и адипиновой или себадиновой кислот относятся МЭА и МЭС соответственно:



Олигоэфирметакрилаты с более длинной цепью МБА и МБС получены на основе тех же кислот и бутиленгликоля:



В табл. 6.1–6.4 приведены физико-механические характеристики сетчатых полиэфир(мет)акрилатов, систематизированные в соответствии с олигомергомологическими рядами.

На рис. 6.1 показана зависимость разрушающего напряжения при растяжении от густоты химической сетки (v_x), за меру которой принята обратная молекулярная масса исходного ОЭА. При такой оценке v_x вносится ошибка из-за различия экспериментально достигнутых и теоретических значений конверсии, что несущественно в связи с полуколичественным уровнем обсуждения. Видно, что в тех случаях, когда имеется достаточное количество данных (ряды МЭФ и МДФ), σ достаточно быстро увеличивается с возрастанием густоты сетки, а затем круто падает. Положение

Таблица 6.1

Изменение свойств сетчатых полиэфирметакрилатов
в гомологических рядах МЭФ и МДФ [2]

Исходный олигомер	Молекулярная масса олигомера ММ	Усадка при полимеризации, %	Разрушающее напряжение, МПа			Относительное удлинение при разрыве, %	Ударная вязкость, кДж/м ²	Твердость по Бриггелю, МПа	Температура стеклования, °C ± 2
			при статическом изгибе	при сжатии	при растяжении				
МЭФ-1	390	10,05	100	208	60	1,5	4,8	200	–
МЭФ-2	582	7,66	120	–	75	2,1	5,6	170	–
МЭФ-3	774	6,45	80	160	45	2,6	6,4	130	–
МЭФ-4	960	4,63	65	120	35	3,0	8,2	110	–
МДФ-1	478	7,5	115	–	62	11,0	5,0	135	60
МДФ-2	714	4,8	160	220	86	15,0	10,0	86	46
МДФ-3	950	4,3	155	–	83,5	20,0	11,4	69	32
МДФ-4	1186	3,7	90	–	45,6	26,0	16,0	10	24
МДФ-5	1422	–	74	–	37	32,0	19,0	90	20

Таблица 6.2

Физико-механические свойства сетчатых полиэфирметакрилатов [1]

Полимер	ММ	$\nu = 10^3/\text{ММ},$ моль/кг	σ , МПа	ε , %
МЭФ-1	390	2,57	43	1,4
МЭФ-2	582	1,72	81	2,3
МЭФ-3	774	1,29	48	2,9
МЭФ-4	966	1,04	35	3,7
МДФ-1	478	2,09	62	2,2
МДФ-2	714	1,4	86	3,1
МДФ-3	950	1,05	83	4,2
МДФ-4	1186	0,84	45	5,2
МДФ-5	1422	0,70	37	7,5
МЭА	370	2,70	49	2,2
МЭС	426	2,34	12	3,5

Примечания. 1. Скорость деформации растяжения $\bar{V}_\varepsilon = 0,5 \text{ мин}^{-1}$, температура 20 °С. 2. σ – разрушающее напряжение, ε – относительное удлинение при разрыве, ММ – молекулярная масса олигомера.

максимума кривых $\sigma = f(\nu_x)$ зависит от природы олигомергоммологического ряда, а максимальное разрушающее напряжение практически постоянно и почти совпадает с предельным значением прочности, достигнутым для сетчатых полиакрилатов в ходе варьирования всех возможных параметров, включая условия испытания (рис. 6.1).

Таблица 6.3

Физико-механические свойства сетчатых полиэфирметакрилатов [1]

Полимер	ММ	$\nu = 10^3/\text{ММ},$ моль/кг	σ , МПа	E , МПа	ε , %	σ/E
МДФ-1	478	2,09	76	3200	3,8	0,024
МДФ-2	714	1,40	64	2450	4,7	0,026
МБФ-1	446	2,24	36	3350	1,1	0,011
МБФ-2	666	1,50	64	3150	2,4	0,020
МЭА	370	2,70	50	2100	2,4	0,024
МЭС	426	2,35	10	450	3,0	0,022
МБА	426	2,35	16	500	4,3	0,032
МБС	474	2,11	2	–	4,3	–

Примечания. 1. Скорость деформации растяжения $\bar{V}_\varepsilon = 0,07\text{--}0,09 \text{ мин}^{-1}$, температура 20 °С. 2. σ – разрушающее напряжение, ε – относительное удлинение при разрыве, E – модуль упругости, ММ – молекулярная масса олигомера.

Таблица 6.4

**Физико-механические свойства
сетчатых поликарбонат(мет)акрилатов [1]**

Полимер	ММ	$\nu = 10^3/\text{ММ},$ моль/кг	σ , МПа	E , МПа	ε , %	σ/E
МЭКЭ	374	2,67	75	3910	2,5	0,019
МЭКП	388	2,58	70	—	4,4	—
МЭКБ	402	2,49	61	2480	4,7	0,025
АЭКЭ	346	2,89	75	3150	3,0	0,024
АЭКБ	374	2,67	55	2300	3,7	0,024
АЭКГ	398	2,51	34	1400	13,1	0,024

Примечания. 1. Скорость деформации растяжения $\bar{V}_\varepsilon = 0,007-0,009 \text{ мин}^{-1}$, температура 20 °С. 2. σ – разрушающее напряжение, ε – относительное удлинение при разрыве, E – модуль упругости, ММ – молекулярная масса олигомера.

Очевидно, что повышение прочности сетчатых полимеров по мере перехода от высших членов гомологических рядов к низшим на восходящих ветвях кривых $\sigma = f(\nu_x)$ не может быть результатом простого увеличения густоты физической или химической сеток.

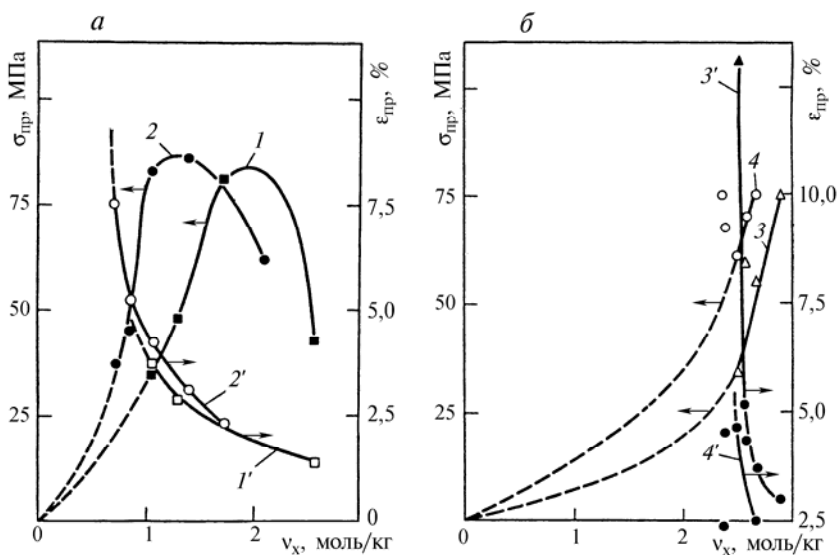


Рис. 6.1. Зависимость физико-механических свойств сетчатых полиметакрилатов от густоты химической сетки (по данным табл. 6.2 и 6.4):

a – олигомергомологические ряды МДФ (1, 1') и МЭФ (2, 2'); *б* – олигокарбонатметакрилаты (4, 4') и олигокарбонатакрилаты (3, 3') сетчатых полиакрилатов

Действительно, судя по значениям молярных констант притяжения различных атомных групп, содержащихся в сетчатых полиакрилатах [6, с. 176], густота физической сетки v_ϕ при переходе от высших олигомергомологов к низшим не только не возрастает, а даже несколько уменьшается. Увеличение v_x само по себе также не может обеспечить наблюдаемое повышение прочности, так как аддитивный вклад химической сетки в суммарную сетку $v_c = v_x + v_\phi$ невелик. Об этом свидетельствует уменьшение более чем в 10 раз модуля упругости полимеров ОЭА при разрушении узлов физической сетки (например, при повышении температуры). Следовательно, на фоне больших v_ϕ ($v_\phi/v_x > 10$) увеличение v_x всего в 2 раза (для сетчатых полимеров рядов МЭФ и МДФ) не может, конечно, привести к наблюдаемому двукратному повышению прочности, при условии аддитивности вклада обеих сеток – химической и физической, в результирующую сетку полимера, т. е. при условии, что выполняется равенство $v_c = v_x + v_\phi$. Еще сильнее зависимость σ от v_x для ряда АЭКЭ–АЭКГ (рис. 6.1, б): к двукратному повышению прочности приводит увеличение v_x всего на 15–20 %. Самое сильное влияние v_x наблюдалось в ряду сетчатых полимеров МЭС–МЭА – незначительное (около 15 %) возрастание v_x увеличивает σ более чем в 4 раза! (табл. 6.2).

Наблюдаемая неаддитивность вклада v_x может быть обусловлена замораживанием молекулярной подвижности при образовании узлов химической сетки и соответственным повышением стабильности физических узлов, оказавшихся в зоне замораживания, размеры которой зависят от гибкости олигомерных цепей (от наличия в них "шарнирных" групп). Ограничение подвижности (замораживание) фрагментов цепей, несущих физические узлы, из-за соединения цепей ковалентными связями приводит к резкому увеличению времени жизни физических узлов по механизму типа эффекта клетки. Действительно, в зоне замораживания разрыв межмолекулярных связей под действием флуктуации энергии не обязательно приводит к гибели физических узлов, так как удаление освободившихся центров межмолекулярных взаимодействий друг от друга затруднено из-за ограничения подвижности. Вот почему велика вероятность восстановления того же самого физического узла, что эквивалентно повышению его стабильности. Следовательно, увеличение концентрации химических узлов сопровождается образованием физических узлов повышенной стабильности. Иными словами, происходит не простое сложение, а синергическое взаимодействие двух сеток – химической и физической, приводящее к неаддитивному эффекту $v_c > v_x + v_\phi$, где v_ϕ – расчетное значение концентрации физических узлов без учета эффекта замораживания. Очевидно, что протяженность зоны замо-

раживания вдоль цепи определяется наличием или отсутствием в ней атомных групп с низким барьером внутреннего вращения типа $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$. Если же олигомерная цепь содержит атомные группы с повышенным барьером внутреннего вращения типа $-(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)-$, то зона замораживания (стабилизации) может распространиться на всю олигомерную цепь.

Сравнение рядов МЭФ, МДФ, олигокарбонатакрилатов и олигокарбонатметакрилатов показывает, что эффект стабилизации физических узлов химическими уменьшается в указанной последовательности (рис. 6.1). Например, при $v_x = 2,5$ моль/кг прочность в первых двух рядах уже перешла через максимальное значение, в то время как в последнем ряду она еще далека от максимума. Таким образом, подвижность олигомерных цепей карбонатметакрилатов труднее замораживается с увеличением v_x .

Физический смысл максимумов на кривых $\sigma = f(v_x)$ (рис. 6.1, а) очевиден. Как только основная часть физических узлов с ростом v_x стабилизируется замораживанием, механизм перераспределения механических напряжений, роль которого играет сетка лабильных межмолекулярных связей (физическая сетка), оказывается практически выведенным из строя. Концентрация напряжений в дефектных зонах микрогетерогенной структуры полимеров приводит к локальным перенапряжениям, не успевающим релаксировать (перераспределяться), и, как следствие, к зарождению и прорастанию микротрещин. Происходит хрупкое разрушение материала. Переход к хрупкому разрушению отчетливо проявляется на диаграммах растяжения (рис. 6.2) и выражается в исчезновении криволинейного участка на кривых $\sigma = f(\epsilon)$, связанного с вынужденной эластичностью. При хрупком разрушении остается лишь начальный линейный участок $\sigma = f(\epsilon)$, и при этом, естественно, резко уменьшается предельная деформация разрушения ϵ .

Для оценки роли атомных групп различной химической при-

роды в процессах перераспределения напряжений можно применить метод анализа данных, основанный на сравнении не абсолютных значений прочности, а приведенных по модулю

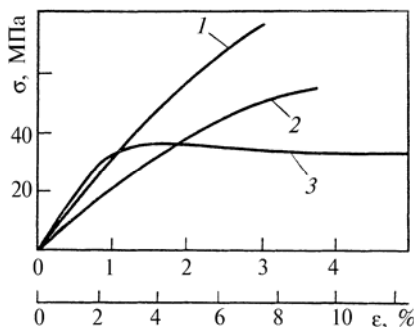


Рис. 6.2. Типичные деформационные кривые растяжения сетчатых поликарбонатакрилатов

$T = 20^\circ\text{C}$; скорость растяжения $\bar{V}_\epsilon = 7 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$. 1 – АЭКЭ; 2 – АЭКБ; 3 – АЭКГ (нижняя ось абсцисс)

упругости: $\sigma' = \sigma/E$. Выбор E как параметра приведения вполне очевиден, так как модуль упругости пропорционален суммарной густоте сетки полимера $v_x + v_\phi$, и, следовательно, значения σ' представляют собой прочности, приведенные к одинаковым густотам эффективных сеток. Следует отметить, что величина v_ϕ включает только те физические узлы, время жизни которых превышает время наблюдения (время воздействия механической нагрузки в ходе экспериментального измерения физико-механических показателей, в данном случае прочности).

Из табл. 6.3 и 6.4 видно, что в зависимости от химической природы молекул олигомеров приведенная прочность изменяется от 0,011 до 0,032, а для большинства сетчатых полиакрилатов изменение σ' ограничивается интервалом 0,015–0,026. Можно полагать, что чем сильнее проявляются в полимере процессы перераспределения напряжений, тем выше значение приведенной прочности. Хрупкое разрушение соответствует меньшим значениям σ' . Сопоставление диаграмм растяжения подтверждает этот вывод (рис. 6.2).

Таким образом, представляется возможным проследить два различных механизма формирования прочности сетчатых полиакрилатов в зависимости от их химической структуры. Один механизм – тривиальный, когда прочность повышается симбатно увеличению модуля упругости просто за счет возрастания густоты эффективной сетки $v_c > v_x + v_\phi$. Этот механизм свойственен тем полимерам, химическая структура которых способствует замораживанию молекулярной подвижности за счет высоких значений v_x , при малых молекулярных массах олигомеров за счет включения в олигомерную цепь атомных групп, являющихся сильными потенциальными узлами физической сетки, например $-\text{C}_6\text{H}_4-$, $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4-$ и др. (табл. 6.3, 6.4).

Другой механизм повышения прочности – интенсификация процессов перераспределения напряжений. При этом модули упругости имеют сравнительно низкие значения, а прочности, наоборот, – высокие. Из табл. 6.3 и 6.4 видно, что в наибольшей степени процессы перераспределения напряжений интенсифицируются при введении в молекулы ОЭА "шарнирных" групп $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ (сравните МДФ-1 с МБФ-1 и т. д.) или при удлинении олигомерных цепей за счет увеличения длины или числа углеводородных участков типа $-(\text{CH}_2)_n-$ (сравните МЭКЭ с МЭКБ, МБФ-1 с МБФ-2 и т. д.). Однако при слишком большом числе "шарнирных" групп или же слишком сильном увеличении n (сравните МЭА с МЭС) приведенная прочность начинает уменьшаться, пройдя через максимум. Очевидно, это происходит из-за чрезмерного снижения значения v_ϕ . Действительно, эффективность физической сетки в процессах перераспределения напряжений определяется ее густо-

той v_{ϕ} , но при условии, что имеется необходимый уровень молекулярной подвижности в зоне перенапряжения. Следовательно, уменьшение v_{ϕ} не сказывается на эффективности релаксации перенапряжений лишь до тех пор, пока она лимитируется ограничением подвижности (замораживанием).

Влияние густоты физической сетки на физико-механические свойства сетчатых полиакрилатов

В предыдущем разделе рассмотрено влияние химической структуры исходных олигомеров на физико-механические свойства полимеров сетчатых полиакрилатов и показано, что это влияние проявляется посредством участия элементов химической структуры молекул олигомеров в образовании стабильных ковалентных и лабильных межмолекулярных связей, являющихся узлами соответственно химической и физической сеток. При этом непосредственным фактором, формирующим физико-механические свойства, является концентрация узлов физической сетки v_{ϕ} (ее густота), а роль химической сетки сводится к стабилизации физических узлов.

С этих позиций чрезвычайно интересно рассмотреть влияние на физико-механические свойства сетчатых полиакрилатов скорости приложения механического воздействия и температуры испытания, которые позволяют варьировать v_{ϕ} , не изменяя при этом химическую природу самого исходного олигомера.

Время жизни физического узла $\tau_{\text{ж}}$ при нагружении определяется параметрами, приведенными далее в соотношении (6.2). Сопротивление механическому воздействию оказывают лишь те узлы, которые существуют в течение времени эксперимента $\tau_{\text{э}}$. Поэтому эффективная густота физической сетки v_{ϕ} включает концентрации лишь тех узлов, которые отвечают условию $\tau_{\text{ж}} > \tau_{\text{э}}$. Поскольку в полимере имеется набор физических узлов с различными $\tau_{\text{ж}}$, то с уменьшением $\tau_{\text{э}}$ все большее число узлов будет удовлетворять условию $\tau_{\text{ж}} > \tau_{\text{э}}$. Иными словами, v_{ϕ} должна возрастать с уменьшением $\tau_{\text{э}}$. В табл. 6.5 и на рис. 6.3 приведены результаты варьирования v_{ϕ} путем изменения скорости деформирования $\dot{V}_{\text{св}}$ в пределах 3–4 десятичных порядков. Очевидно, с возрастанием $\dot{V}_{\text{св}}$ и уменьшением $\tau_{\text{э}}$ увеличивается v_{ϕ} .

Другой способ изменения густоты физической сетки v_{ϕ} – варьирование температуры испытания. Из соотношения (6.2) следует, что при повышении температуры время жизни физических узлов $\tau_{\text{ж}}$ уменьшается и поэтому при фиксированном значении $\tau_{\text{э}}$ все меньшее число узлов будет удовлетворять условию $\tau_{\text{ж}} > \tau_{\text{э}}$, т. е. величина v_{ϕ} должна понижаться с повышением температуры. Данные такого рода приведены в табл. 6.6 и на рис. 6.4.

Таблица 6.5

**Влияние скорости деформирования (\bar{V}_ε)
на физико-механические свойства сетчатых полиакрилатов при 20 °С [1]**

$\bar{V}_\varepsilon \cdot 10^2$, мин ⁻¹	$\sigma_{пр}$, МПа	$\varepsilon_{пр}$, %	E_1 , МПа	σ/E_1	$\bar{V}_\varepsilon \cdot 10^2$, мин ⁻¹	$\sigma_{пр}$, МПа	$\varepsilon_{пр}$, %	E_1 , МПа	σ/E_1
МЭКЭ					МЭА				
0,08	67	2,6	3250	0,021	0,06	50	3,8	1760	0,028
0,77	75	2,6	3710	0,020	0,31	53	4,0	1920	0,027
1,5	76	2,5	3810	0,020	—	—	—	—	—
7,1	79	2,4	4000	0,019	3,1	50	2,3	2120	0,024
87	78	2,4	4300	0,018	51	49	2,2	2140	0,023
880	11	0,2	4850	0,002	—	—	—	—	—
МЭС					МДФ				
0,03	5,0	1,7	306	0,016	0,11	55	5,1	2490	0,022
0,30	9,0	2,5	360	0,025	0,96	58	4,3	2170	0,022
—	—	—	—	—	9	76	3,8	3200	0,024
3,2	10	3,0	455	0,022	18	79	3,6	3300	0,024
40	12	3,5	462	0,026	90	74	2,4	3400	0,022
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
МЭКБ									
0,1	57	5,8	2370	0,024	18	71	3,7	2570	0,028
0,9	61	4,7	2480	0,025	33	71	3,6	2630	0,027
1,7	63	4,3	2490	0,025	84	72	3,8	2760	0,026
8,1	68	3,8	2520	0,027	—	—	—	—	—

Таблица 6.6

**Влияние температуры на физико-механические свойства
сетчатого полимера МЭА при различных скоростях
деформирования \bar{V}_ε [1]**

$\bar{V}_\varepsilon = 0,30 \cdot 10^{-2}$, мин ⁻¹					$\bar{V}_\varepsilon = 0,06 \cdot 10^{-2}$, мин ⁻¹				
T, К	$\sigma_{пр}$, МПа	$\varepsilon_{пр} \cdot 10$, %	E_1 , МПа	σ/E_1	T, К	$\sigma_{пр}$, МПа	$\varepsilon_{пр} \cdot 10$, %	E_1 , МПа	σ/E_1
—	—	—	—	—	243	47	19	2700	0,017
253	55	32	2940	0,019	252	58	29	2580	0,022
273	62	52	2500	0,025	270	44	35	1800	0,024
280	60	59	2300	0,026	—	—	—	—	—
293	50	40	1920	0,026	293	50	38	1760	0,028
323	30	35	1100	0,027	333	29	67	1120	0,026
343	25	40	1050	0,024	351	17	46	550	0,031
363	19	37	1000	0,019	365	15	42	520	0,029
385	12	33	625	0,019	—	—	—	—	—
393	9	28	340	0,027	392	4	19	300	0,013
421	4	18	250	0,016	—	—	—	—	—

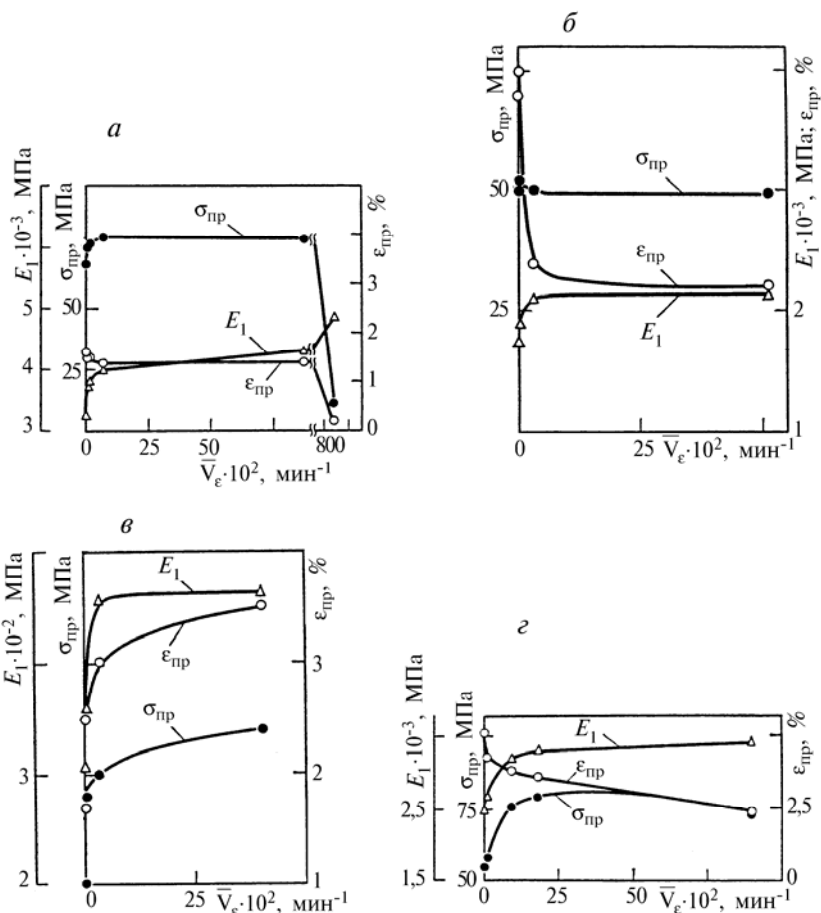


Рис. 6.3. Зависимость физико-механических свойств сетчатых полиметакрилатов от скорости деформирования (по данным табл. 6.5):

a – полимер МЭКЭ; *б* – полимер МЭА; *в* – полимер МЭС; *г* – полимер МДФ-1

Анализ данных, представленных в табл. 6.5, 6.6 и на рис. 6.3, 6.4, приводит к выводу о том, что независимо от способа, которым производилось варьирование густоты физической сетки, увеличение v_ϕ сначала вызывает повышение прочности густосетчатых полиакрилатов, а затем, начиная с каких-то определенных значений v_ϕ , при дальнейшем возрастании v_ϕ прочность понижается, т. е. повторяется закономерность, которая наблюдалась при стабилизации физических узлов наложении химической сетки.

На кривых изменения показателей физико-механических свойств σ , E и ε в зависимости от скорости деформирования \bar{V}_ε во всех случаях (рис. 6.3) достаточно четко можно выделить две области: область быстрого изменения свойств с возрастанием \bar{V}_ε (при $\bar{V}_\varepsilon \cdot 10^2 < 10-25 \text{ мин}^{-1}$) и область очень слабого изменения свойств, почти плато (при $25 < \bar{V}_\varepsilon \cdot 10^2 < 100 \text{ мин}^{-1}$). Третья область – область уменьшения σ и ε с увеличением \bar{V}_ε – наблюдается только в очень широком интервале варьирования \bar{V}_ε при $\bar{V}_\varepsilon \cdot 10^2 > 100-500 \text{ мин}^{-1}$. Наличие плато связано, по-видимому, с характером функции распределения времен жизни физических узлов $\tau_{ж}$ или, что то же самое, функции распределения узлов по энергиям связей. Доля физических узлов, значение $\tau_{ж}$ которых лежит в интервале $25 < (1/\tau_{ж}) \cdot 10^2 < 100 \text{ мин}^{-1}$, близка к нулю, т. е. функция распределения имеет как бы "провал" в этой области времен.

Температурные зависимости показателей физико-механических свойств (рис. 6.4) построены так, чтобы направление изменения температуры по оси абсцисс совпадало с направлением увеличения v_ϕ . Во всех случаях при малых v_ϕ наблюдается область симбатного увеличения σ и ε , при больших v_ϕ – антибатного. Отличие температурного способа варьирования v_ϕ от способа, связанного

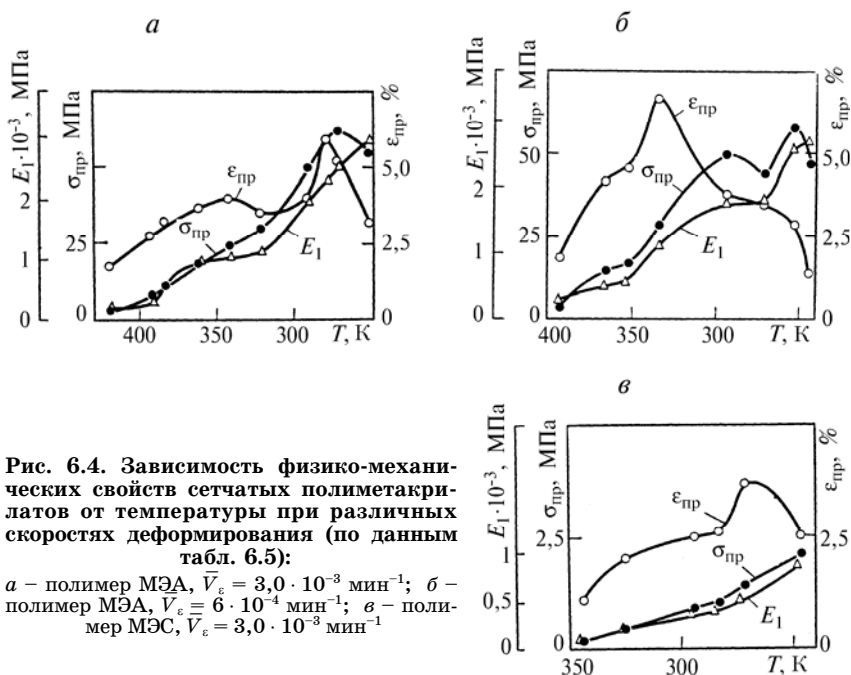


Рис. 6.4. Зависимость физико-механических свойств сетчатых полиметакрилатов от температуры при различных скоростях деформирования (по данным табл. 6.5):

a – полимер МЭА, $\bar{V}_\varepsilon = 3,0 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$; $б$ – полимер МЭА, $\bar{V}_\varepsilon = 6 \cdot 10^{-4} \text{ мин}^{-1}$; $в$ – полимер МЭС, $\bar{V}_\varepsilon = 3,0 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$

с изменением \bar{V}_c , состоит, видимо, прежде всего в том, что охватывается значительно более широкий интервал v_ϕ , особенно в сторону малых v_ϕ . Кроме того, изменение температуры может вызывать в микронеоднородном полимерном материале побочные возмущения в виде локальных микронапряжений из-за разности термических коэффициентов расширения материала зерен и прослоек.

Приведенная прочность с ростом v_ϕ увеличивается, проходит через максимум и снова уменьшается. Величина v_ϕ , соответствующая максимуму, обеспечивает наилучшие условия перераспределения напряжений в материале. При более низких значениях v_ϕ центры межмолекулярных взаимодействий, обеспечивающие перераспределение, обладают достаточной подвижностью, но зато их слишком мало, а при более высоких v_ϕ — число центров достаточно, но зато заморожена их подвижность. Обращает на себя внимание аномальный "всплеск" приведенной прочности вблизи температуры стеклования полимеров ОЭА. Хотя абсолютные значения прочности в этой области очень малы, σ/E достигает аномально высоких значений. Не исключено, что в этой температурной области возможно ориентационное самоупрочнение за счет локального стеклования в микрообластях, в которых развиваются ориентационные процессы [3].

Итак, зависимость прочности всех типов обследованных сетчатых полиакрилатов от густоты эффективной сетки $v_c = v_x + v_\phi$ (за меру которой принят модуль упругости $E = f(v_x, v_\phi)$), отражают кривые с максимумами (рис. 6.5), а все точки до точки максимума достаточно хорошо укладываются на единую обобщенную кривую несмотря на то, что увеличение E осуществлялось совершенно различными способами: повышением v_x (при уменьшении молекулярной массы исходных ОЭА), увеличением v_ϕ путем понижения темпе-

ратуры испытания или повышения скорости деформирования. В первом приближении уровень прочностных свойств относительно слабо зависит от индивидуальных особенностей химической структуры молекул

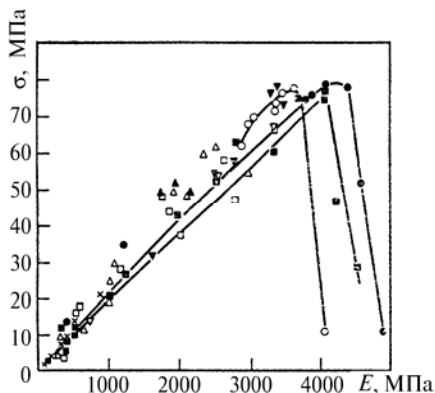


Рис. 6.5. Обобщенная зависимость разрушающего напряжения при растяжении от суммарной концентрации узлов химической и физической сеток, выраженной в единицах модуля упругости (по данным табл. 6.7–6.10)

ОЭА, а определяется в основном суммарным уровнем связности цепей полимера, его эффективной сеткой $v_c = v_x + v_\phi$. По достижении некоторого вполне определенного значения $v_x + v_\phi$ (обозначим соответствующее ему критическое значение модуля упругости как $E_{кр}$) прочность достигает максимума $\sigma_{\max} = 70\text{--}80$ МПа, одинакового для ОЭА самой различной химической природы, и лишь значение $E_{кр}$, изменяющееся от 3500 до 4500 МПа для различных рядов ОЭА, в какой-то мере отражает химическую индивидуальность исходных олигомеров. При $E > E_{кр}$ прочность катастрофически падает для всех изученных рядов олигомергомологов.

Физическая сетка в структуре полимера всегда служит инструментом, перераспределяющим механические напряжения в объеме материала в процессе деформирования. Действительно, если учесть существенно обратимый характер процесса распада и образования физических узлов, то следует довольно очевидный вывод, что узлы, распавшиеся в локальных очагах концентрации напряжений, восстанавливаются после сброса (релаксации) перенапряжений, блокируя таким образом возникший очаг микроразрушения и препятствуя его катастрофическому разрастанию. Следовательно, физическая сетка – фактор прочности, работающий по механизму перераспределения напряжений в сторону их выравнивания. Чем неоднороднее материал, чем более он дефектен, тем более неравномерно распределяются в нем напряжения при деформировании и тем выше в таких материалах упрочняющая роль физической сетки как инструмента перераспределения и выравнивания поля напряжений. Микрогетерогенные сетчатые полиакрилаты особенно нуждаются в упрочнении физической сеткой, однако чрезмерное загущение физической сетки приводит к падению прочности (рис. 6.5).

Однако физическая сетка может эффективно функционировать как перераспределитель напряжений только в том случае, если после распада узла под действием перенапряжения участки цепей сетки, несущие фрагменты бывшего узла, смогут быстро переместиться в новое положение, пригодное для восстановления узла. Поэтому "активация" (замораживание, стабилизация) всех межмолекулярных взаимодействий одновременно, происходящая при понижении T или при увеличении V_e (а также при увеличении v_x), приводит к такому замедлению релаксации участков цепей, несущих фрагменты физических узлов, что узлы с наибольшей энергией связи не успевают восстанавливаться. Именно эти узлы играют наибольшую роль в перераспределении напряжений и в упрочнении.

Следовательно, то, что кривая $\sigma = f(E)$ в области высоких значений модуля упругости E начинает падать с ростом E (рис. 6.5),

может объясняться не возрастанием густоты физической сетки, а изменением вида функции распределения ее узлов по энергиям связи. Это приводит к появлению большого числа низкоэнергетических узлов, которые густо заселяют релаксирующие участки цепей и препятствуют релаксации (и тем самым восстановлению высокоэнергетических узлов) и не вносят существенного вклада в блокирование очагов микроразрушения. Иными словами, физические узлы с низкой энергией связи достаточно сильны, чтобы препятствовать перемещению (релаксации) разгруженных участков цепей, и в то же время слишком слабы, чтобы помешать разрастанию очага микроразрушения, происходящему под действием перенапряжения.

Во всех рассмотренных в настоящем разделе случаях центры межмолекулярных взаимодействий в молекулах олигомеров, по-видимому, недостаточно сильны, чтобы обеспечить высокий уровень v_{ϕ} . А при "подкачке" v_{ϕ} за счет стабилизации наложением v_x стабилизируются и слабые узлы (особенно, если они расположены вблизи химических узлов), ухудшающие способность сильных центров к регенерации. Введение "шарнирных" групп несколько улучшает положение, но такое улучшение носит строго ограниченный характер из-за дестабилизации наряду со слабыми и сильными узлами. Возможно, введение в молекулы олигомеров ионогенных групп с $E_{\text{ММВ}} \approx 85$ кДж/моль в сочетании с "шарнирами" типа простых эфирных групп позволит достигнуть значений $\sigma = 100\text{--}150$ МПа при $E = 5000\text{--}6000$ МПа.

6.2. СЕТЧАТЫЕ СОПОЛИМЕРЫ. ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА [13]

О структурно-физических особенностях в систематическом ряду синтезированных сетчатых сополимеров судили на основании результатов измерений термомеханических, физико-механических и диффузионно-сорбционных свойств. Измерение плотности при этом служило еще и дополнительным (наряду с ИК-спектроскопией) методом контроля конечной конверсии образцов после их неизотермического отжига по извлечении из калориметрической ячейки, в которой кинетически контролируемая сополимеризация проводилась в изотермических условиях (при 60°C) до предельной конверсии $(C_{\text{lim}})_n < 1$. Отжиг-дополимеризация в неизотермическом (ступенчатом, с шагом 10°) режиме при $60\text{--}130^\circ\text{C}$, позволяя увеличить предельную конверсию до $(C_{\text{lim}})_n \approx 1$ (индексы "и" – изотермический и "н" – неизотермический режимы соответственно). Это очень важное обстоятельство, поскольку для сравнения свойств сополимеров в систематических сериях образ-

цов и выявления закономерностей обязательным условием является равенство конверсий для сравниваемых объектов (из-за очень сильной зависимости свойств от конверсии в области высоких конверсий).

Эффективным средством структурно-физического исследования густых макромолекулярных сеток оказался также метод физико-механических испытаний в режиме одноосного сжатия с использованием мини-образцов весом $\approx 0,1$ г. В этих условиях минимизируется вероятность преждевременного разрушения материала путем зарождения магистральной трещины на случайном дефекте, в результате чего удалось осуществить глубокое деформирование, включающее переход в вынужденно-эластическое состояние.

6.2.1. МЕХАНИЗМ ПЕРЕХОДА СОПОЛИМЕРОВ В ВЫНУЖДЕННО-ЭЛАСТИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ

Типичные деформационные кривые в координатах "напряжение (σ) – деформация (ϵ)" представлены на рис. 6.6.

Во всех случаях в достаточно широком интервале деформаций от 0 до ϵ_1 соблюдается закон Гука (линейный участок с наклоном E_1),

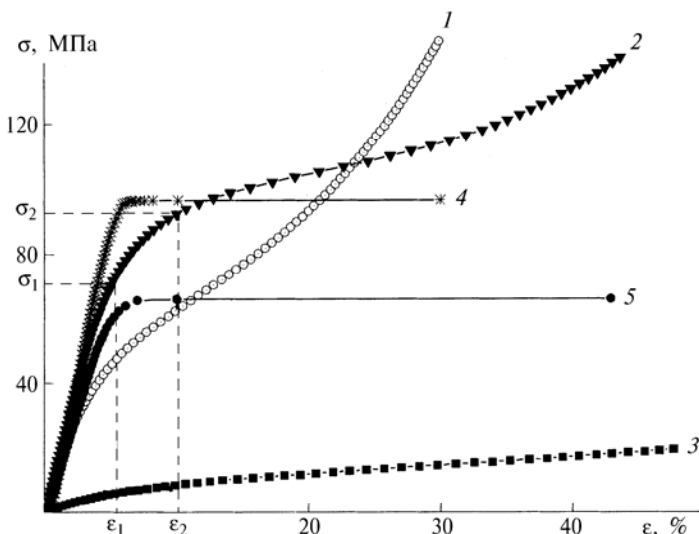


Рис. 6.6. Типичные деформационные кривые в координатах "напряжение (σ) – деформация (ϵ)" при одноосном сжатии для образцов с максимальным значением концентрации узлов химической сетки – ТГМ-3 (1) и для образцов с минимальным значением концентрации узлов физической сетки – ММА (2), БМА (3), стирол (4), ВА (5). $T = 23 \pm 1$ °C; $\dot{\epsilon} = 10^{-4}$ с $^{-1}$

отклонение от которого, начинающееся в точке σ_1 , ε_1 суть начало области перехода в вынужденно-эластическое состояние, завершающегося в точке σ_2 , ε_2 . Далее наблюдается второй линейный участок с наклоном E_2 . По физическому смыслу E_1 – это модуль упругости в стеклообразном состоянии, а E_2 – модуль упругости в вынужденно-эластическом состоянии.

Все вышеперечисленные параметры: E_1 , E_2 , σ_1 , σ_2 , критическое напряжение $\sigma_{кр} = \sigma_1 + 0,5(\sigma_2 - \sigma_1)$ и ширина перехода в вынужденно-эластическое состояние (ВЭС) $\Delta\sigma = \sigma_2 - \sigma_1$ (табл. 6.7) рассмотрены и проанализированы как отражение определенных структурно-физических особенностей в данных систематических рядах сополимеров. С этой целью все они представлены в функции от состава сополимеров в сериях рисунков 6.7 и 6.8.

Таблица 6.7

Физико-механические свойства сополимеров ТГМ-3-М₂, $T = 23^\circ\text{C}$

M_2	$[M_1]$, % (мол.)	$C_{\text{депс}}$, %	$E_1 \cdot 10^{-2}$, МПа	$E_2 \cdot 10^{-2}$, МПа	E_1/E_2	ε_1 , %	σ_1 , МПа	ε_2 , %	σ_2 , МПа	$\sigma_{кр}$, МПа	$\Delta\sigma_{кр}$, МПа
ММА	0	95	15,5	0,91	17,0	3,51	51,8	16,8	101,1	76,4	49,3
	26	92	15,7	1,32	11,9	2,35	37,0	13,3	93,1	65,0	56,1
	50	87	14,0	2,01	6,96	2,36	32,9	11,4	82,6	57,7	49,7
	75	84	14,6	2,64	5,53	1,70	24,7	10,2	78,6	51,6	53,9
	100	82	13,8	2,74	5,05	1,31	16,9	9,62	60,8	38,8	43,9
БМА	0	100	1,53	0,27	5,73	1,45	2,22	24,7	13,8	8,0	11,6
	25	97	9,08	0,54	16,8	2,03	17,3	12,5	37,1	27,2	19,8
	52	87	10,7	1,35	7,93	1,72	18,1	11,1	52,6	35,3	34,5
	75	85	11,5	1,91	6,02	1,91	22,0	9,61	55,0	38,5	33,0
	100	82	13,8	2,74	5,05	1,31	16,9	9,62	60,8	38,8	43,9
ДМА	25	95	0,061	–	–	1,77	0,27	–	–	–	–
	50	94	1,46	0,43	3,39	1,61	2,22	9,85	8,29	5,25	6,07
	75	92	7,45	1,38	5,40	2,03	14,2	9,63	37,1	25,6	22,9
	100	82	13,8	2,74	5,05	1,31	16,9	9,62	60,8	38,8	43,9
Сти-рол	0	97	20,7	0,002	8821	3,27	68,8	6,3	96,0	82,4	27,2
	25	89	18,4	0,27	68,1	2,72	49,3	11,8	88,8	69,0	39,5
	50	90	17,3	1,17	14,8	2,2	38,0	11,6	90,7	64,3	52,7
	75	84	14,7	1,94	7,58	1,54	22,1	9,90	70,7	46,4	48,6
	100	82	13,8	2,74	5,05	1,31	16,9	9,62	60,8	38,8	43,9
БА	25	89	0,11	–	–	–	–	–	–	–	–
	51,5	93	5,73	1,06	5,41	1,14	6,08	9,08	24,7	15,4	18,6
	75	87	12,3	1,75	7,03	1,69	19,4	10,1	55,7	37,5	36,3
	100	82	13,8	2,74	5,05	1,31	16,9	9,62	60,8	38,8	43,9
ВА	0	95	14,0	0,002	8218	3,12	43,6	9,7	65,8	54,7	22,2
	25	89	3,89	0,72	5,40	1,75	6,8	8,86	16,9	11,8	10,1
	50	88	12,5	1,49	8,37	1,35	16,2	9,63	51,6	33,9	35,4
	75	88	18,8	3,61	5,21	1,22	21,6	10,3	90,3	55,9	68,7
	100	82	13,8	2,74	5,05	1,31	16,9	9,62	60,8	38,8	43,9

Прежде чем перейти к обсуждению данных рис. 6.7 и 6.8, коротко остановимся на базовой структурно-физической концепции, на которой будет строиться логика обсуждения. В основу концепции заложена сеточная модель полимерного тела [6–8], согласно которой за сопротивление деформированию ответственны химическая сетка ковалентных связей с объемной концентрацией узлов, равной v_x , и физическая сетка связей с концентрацией узлов v_ϕ межмолекулярных взаимодействий (ММВ). При этом узлы физической сетки, вследствие их лабильности могут оказывать сопротивление деформированию только в том случае, если время их жизни ($\tau_{ж}$) соизмеримо с характерным временем механического воздействия (со временем эксперимента, τ_0), то есть если выполняется условие:

$$\tau_{ж} \geq \tau_0 \quad (6.1)$$

Согласно Эйрингу [14]:

$$\tau_{ж} = \tau_0 \exp[(E_a - \gamma\sigma)/RT] \quad (6.2)$$

где, применительно к процессу диссоциации связей ММВ в поле механических сил, E_a – теплота диссоциации; τ_0 – частота атомных колебаний; σ – механическое напряжение; γ – численный множитель.

Поэтому в v_ϕ дают вклад только те связи ММВ, величина E_a которых при данном значении σ и выбранной скорости деформирования $\dot{\epsilon}$ (т. е. выбранной величине τ_0) превышает E'_a , определяемую неравенством:

$$\tau_0 \exp[(E'_a - \gamma\sigma)/RT] \geq \tau_0 \quad (6.3)$$

Величины E'_a для ММВ различного типа суммированы в монографии [15], там же приведены методы оценки и расчета энергий ММВ.

В нашем случае носителями v_x являются только молекулы ТГМ-3 с двумя кратными связями, образующими химические узлы; сложноэфирные группы и группы >C-O-C< в молекулах ТГМ-3, обладающие способностью к диполь-дипольным ММВ, служат носителями $(v_\phi)_{M_1}$. Молекулы сомономеров M_2 за счет соответствующих центров ММВ формируют $(v_\phi)_{M_2}$. В определенных случаях возможно кооперирование физических узлов [15, с. 147; 16] с образованием столь сильных связей, что в условиях эксперимента они проявляют себя как химические. Сетку, состоящую из таких узлов, обозначим как v'_x . В случае ММА известно [17], что короткие синдио- и изотактические последовательности, всегда имеющиеся в цепях атактического ПММА, синтезируемого радикальной полимеризацией, ведут себя как комплементарные. Вследствие этого центры ММВ в них кооперируются, и формируются

физические узлы типа v'_x (в зарубежной литературе их называют стереокомплексами). Детально механизмы формирования v_ϕ рассмотрены в монографии [7] и в обзоре [8].

Еще один вид очень сильных ММВ-связей, остающихся с $\tau_{ж} \geq \tau_o$ при $\sigma > \sigma_2$ – это так называемые физические узлы, стабилизированные близко расположенными химическими узлами (впервые они были обнаружены в 1960-х гг. Краусом [18]). В общем случае не только в комбинированной сетке $v_x + v_\phi$, но даже и в чисто физической сетке всегда имеет место эффект стабилизации более слабых узлов близко расположенными более сильными. Поэтому и в гомополимерных M_2 , где химическая сетка отсутствует, но есть составляющая физической сетки, состоящая из кооперированных узлов с большими E , величина остаточной v'_ϕ в вынужденно-эластическом состоянии будет больше, чем концентрация этих сильных узлов, на величину соседних узлов, расположенных в зонах "стабилизации".

В рамках сеточной модели в стеклообразном состоянии несущая (т. е. оказывающая сопротивление деформированию) сетка включает все три составные части: $v_c = v_x + v'_x + v_\phi$ и при этом $v_x + v'_x < v_\phi$, т. е. работает в основном физическая сетка, вклад которой конечно же определяется не только объемной концентрацией атомных групп-носителей центров сильных ММВ, но и степенью реализации этих потенциальных узлов физической сетки в виде связей ММВ, которая в свою очередь в немалой степени определяется типом молекулярной упаковки, свойственной данному полимерному телу. Поэтому v_ϕ и v'_x суть эффективные величины, которые в неявной форме включают еще и дополнительные факторы (как минимум влияние молекулярной упаковки).

При деформировании v_ϕ сохраняет постоянство лишь до тех пор, пока, согласно условию (6.3) время жизни $\tau_{ж}$ лабильных физических узлов из-за увеличения σ не упадет до величины, соизмеримой с временем эксперимента τ_o . Как только это произойдет, узлы с $\tau_{ж} < \tau_o$ перестанут выполнять функцию несущих, что адекватно $v_\phi \rightarrow 0$ ("разрушение" физической сетки). Поскольку v_ϕ состоит из набора физических узлов различной стабильности (различающихся величиной E_a), то при $\sigma \rightarrow \sigma_1$ начнут "разрушаться" самые "слабые" узлы (с наименьшей E_a), затем все более и более сильные и, наконец, при $\sigma \rightarrow \sigma_2$ произойдет $v_\phi \rightarrow 0$ и несущая сетка $v_c = v_x + v'_x + v_\phi$ преобразуется в $v_{вэс} = v_x + v'_x$, после чего в достаточно широком диапазоне $\sigma > \sigma_2$ время жизни самых высокостабильных физических узлов (с объемной концентрацией v'_x) с ростом σ будет оставаться в пределах выполнения условия $\tau_{ж} > \tau_o$, т. е. в этом диапазоне будет соблюдаться $v_{вэс} = v_x + v'_x = \text{const}$. Отражением этого является постоянство наклона деформационных кривых в области $\sigma > \sigma_2$.

Следовательно, в рамках сеточной модели полимерных тел, сущность перехода в вынужденно-эластическое состояние (ВЭС) заключается в переходе при фиксированной температуре от стеклообразного состояния, характеризующегося величиной $v_c = v_x + v'_x + v_\phi$ и сохраняющегося в диапазоне $0 \leq \sigma \leq \sigma_1$, где $v_c = \text{const}$, к состоянию, характеризующемуся величиной $v_{\text{ВЭС}} = v_x + v'_x$ и сохраняющемуся в области $\sigma \geq \sigma_2$, где $v_{\text{ВЭС}} = \text{const}$. При этом движущей силой перехода является механическое напряжение σ , работающее по закону (6.3), механизм перехода – "разрушение" узлов физической сетки, а ширина перехода, соответственно, отражает разность энергий диссоциации физических узлов различной природы $\Delta E_a = (E_a)_{\text{max}} - (E_a)_{\text{min}}$ и, вероятно, набор возможных типов молекулярной упаковки (для микрогетерогенных полимерных тел), если она способна существенно влиять на степень реализации потенциальных центров ММВ в виде связей ММВ.

Далее в рамках сеточной модели рассмотрим связь эффективной несущей сетки $v_{\text{эф}}$ с модулем упругости. Теоретически, количественная связь сетки, $v_x + v_\phi$, в полимерном теле (материале) с модулем упругости, E , установлена лишь для высокоэластического состояния и только для области достаточно редких сеток $(v_x + v_\phi) \leq 10^{-1}$ моль/л:

$$E = f\nu RT \quad (6.4)$$

где ν по физическому смыслу суть суммарная сетка $v_x + v_\phi$, а коэффициент пропорциональности f имеет численное значение 1–3 в зависимости от топологических особенностей сетки. В дальнейшем было обнаружено [19], что и в области густых сеток $10^{-1} \leq \nu \leq 10$ моль/л сохраняется пропорциональность E и ν . Так Тобольским [19] на примере сополимеров метилметакрилата с диметакрилатами было экспериментально установлено, что эта закономерность с ростом ν (варьировавшейся путем варьирования доли диметакрилата в бинарной смеси) выполняется и в области самых густых сеток $3 \leq \nu \leq 10$ моль/л, но в этом случае численное значение f увеличивается до 10–12. За величину ν при этом принималась номинальная концентрация v_x , равная молярной концентрации диметакрилата. Тобольским эксперименты проводились в области высокоэластического состояния при $T > T_g$.

Для состояния вынужденной эластичности при $T = 23^\circ\text{C} < T_g$ литературные данные о связи E и ν отсутствуют, равно как и для стеклообразного состояния. Эта связь на качественном уровне очевидна – величина E должна изменяться при варьировании ν симбатно, поскольку именно несущая суммарная сетка оказывает сопротивление деформированию. В нашем случае для исследованных сополимеров точно известно лишь номинальное значение v_x

(оно адекватно истинному v_x с точностью до погрешности за счет побочной реакции образования малых циклов – "циклизации"). Номинальное значение v_ϕ можно оценить расчетом согласно [20] (в некоторых случаях [21] такие расчеты результативны). И практически невозможно оценить значения v'_x . Поэтому за основу систематизации данных, представленных на рис. 6.7 и 6.8 была принята зависимость от молярной концентрации диметакрилата, равной половине номинального значения v_x (каждая молекула диметакрилата образует при сополимеризации два трехфункциональных узла).

На рис. 6.12 для систематизации данных использован состав сополимеров в молярных долях, что удобно для характеристики состава исходных смесей и образующихся сополимеров, но не соответствует физическому смыслу v . Пересчет молярных долей α в объемные концентрации $[M_1]$ и $[M_2]$ проводился по формулам:

$$[M_1]_c = \frac{\rho_c}{M_{M_1} - M_{M_2} + \frac{M_{M_2}}{\alpha_1}} \quad (6.5)$$

где $[M_1]$, $[M_2]$ выражены в моль/см³, плотность сополимера ρ_c в г/см³ и молярные массы мономеров M_{M_1} и M_{M_2} – в г/моль. Величины ρ_c в (6.5) определялись методом денситометрического титрования.

На рис. 6.7 и 6.9 пунктиром проведены реперные линии, физический смысл которых базируется на предположении, что при сополимеризации звенья M_1 и M_2 окажутся носителями тех же самых узлов сетки (M_1 – химических, а M_2 – физических), которые имели место в гомополимерах. Тогда, если обозначить суммарные (химическая + физическая) сетки в гомополимерах через $(v)_{M_1}$ и $(v)_{M_2}$, суммарная сетка v в сополимере будет состоять из $(v)_{M_1}$ и $(v)_{M_2}$, представленных в долевым соотношении относительно объемных концентраций звеньев M_1 и M_2 в сополимере. То есть

$$v = (v)_{M_1} \cdot \frac{[M_1]_c}{[M_1]_r} + (v)_{M_2} \cdot \frac{[M_2]_c}{[M_2]_r} \quad (6.6)$$

где $(v)_{M_1}$ и $(v)_{M_2}$ – объемные концентрации узлов эффективной сетки (химическая плюс физическая) в гомополимерах M_1 и M_2 ; $[M_1]_c$, $[M_2]_c$ и $[M_1]_r$, $[M_2]_r$ – объемные концентрации звеньев M_1 , M_2 в сополимерах и в гомополимерах (индекс "с" – сополимер, "г" – гомополимер).

Если далее предположить, что модули упругости в гомополимерах $(E_r)_{M_1}$ и $(E_r)_{M_2}$ и в сополимерах E_c пропорциональны v , то E_c можно выразить как функцию модулей упругости гомополимеров $(E_r)_{M_1}$ и $(E_r)_{M_2}$ в виде аддитивного соотношения (6.7):

$$E_c = (E_r)_{M_1} \cdot \frac{[M_1]_c}{[M_1]_r} + (E_r)_{M_2} \cdot \frac{[M_2]_c}{[M_2]_r} \quad (6.7)$$

Следует особо отметить, что в уравнениях (6.6) и (6.7) необходимо использовать именно отношения объемных концентраций звеньев $[M]_c/[M]_r$, а не их молярные доли. Следовательно, физический смысл реперных линий (пунктир на рис. 6.7 и 6.9) заключается в выполнении аддитивности по эффективной сетке ν (соотношение (6.6)) при условии пропорциональности модуля упругости величине ν .

Обратимся к данным, представленным на рис. 6.7. Видно, что модуль упругости E_1 (стеклообразное состояние) и E_2 (состояние вынужденной эластичности) в некоторых случаях достаточно точно следуют аддитивному закону (6.7): MMA – оба модуля упругости,

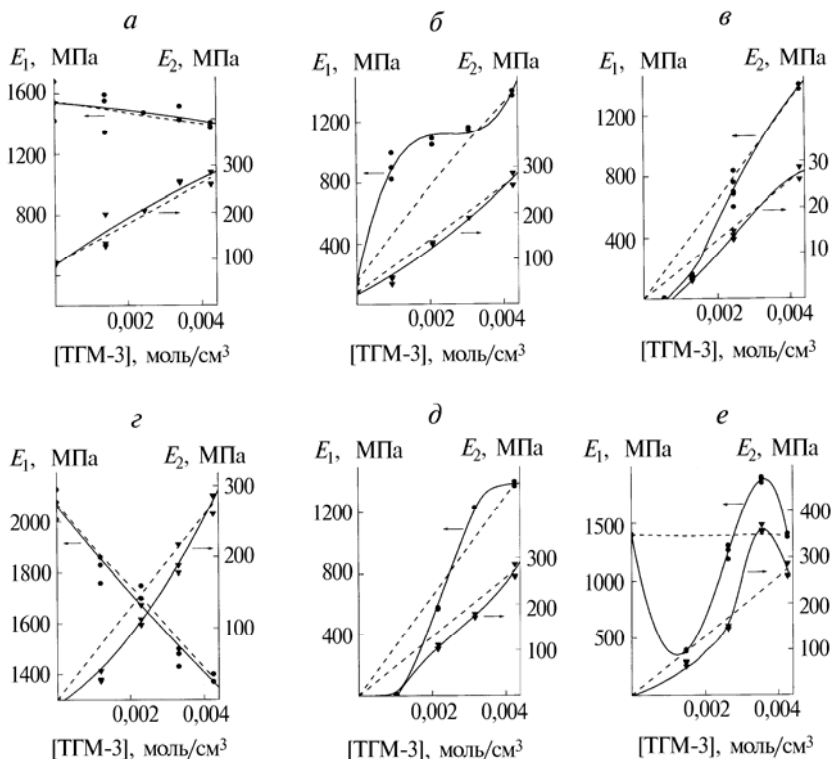


Рис. 6.7. Зависимости модулей упругости в стеклообразном (E_1) и вынужденно-эластическом (E_2) состояниях при деформировании в режиме одноосного сжатия для различных сополимеров ТГМ-3- M_2 : M_2 = MMA (а); M_2 = БМА (б); M_2 = ДМА (в); M_2 = стирол (г); M_2 = БА (д); M_2 = ВА (е).
 $T = 23 \pm 1^\circ \text{C}$

Пунктирные линии – расчетные значения; сплошные линии – экспериментальные зависимости

БМА – E_2 , стирол – E_1 . Еще в двух случаях аддитивность соблюдается в ограниченном интервале состава сополимеров: БМА – E_2 , и ДМА – E_1 и E_2 . Во всех этих случаях эксперимент согласуется с предположением, что $E \sim \nu$ даже в стеклообразном состоянии, то есть эмпирический закон, обнаруженный Тобольским для случая густосетчатых метакрилатов в высокоэластическом состоянии, возможно, в некоторых случаях распространяется и на стеклообразное состояние.

Другая особенность, на которую следует обратить внимание, состоит в том, что, во-первых, величина E_2 для гомополимера M_1 во всех случаях несоизмеримо выше, чем для гомополимеров M_2 ; это в рамках сеточной модели свидетельствует о несоизмеримости вкладов ν_x и ν_ϕ в суммарную эффективную сетку, то есть $\nu_x \gg \nu_\phi$ в области вынужденно-эластического состояния; во-вторых, соответственно наблюдается рост E_2 с увеличением молярной концентрации M_1 . Отклонения от аддитивности на рис. 6.7 имеют различный характер для разных сополимеризационных систем. В случае M_2 = стирол вне пределов погрешности эксперимента отклоняется лишь E_2 и незначительно. В случае M_2 = ДМА отклонение (со знаком минус) возникает в области составов сополимеров с низким содержанием сеткообразующего мономера M_1 , что можно связать с сильной микрогетерогенизацией сополимеров, визуально наблюдавшейся в виде помутнения. В случае M_2 = БА сильные отрицательные отклонения от аддитивности обоих модулей упругости в области составов сополимеров, обогащенных звеньями M_2 , вероятно, связаны с понижением нижней границы α -перехода (рис. 6.12, *д*) до температуры, меньшей 23 °С, при которой проводились измерения E_1 и E_2 . Не исключено, что сильное положительное отклонение от аддитивности величины E_1 для БМА связано с положительным влиянием состава сополимера на величину T_g (рис. 6.12, *б*), наблюдавшемся в том же интервале составов и, возможно, обусловленным теми же причинами, которые рассматривались при обсуждении T_g (снижение вклада циклизации за счет экранирующего действия объемистых заместителей C_4H_9 со всеми вытекающими топологическими и морфологическими последствиями).

Особый интерес представляют данные для M_2 = ВА: отклонения от аддитивности происходят через инверсионную точку со сменой знака минус (в области составов с высоким содержанием ВА-звеньев) на плюс (при низком содержании ВА в сополимере). При этом примечательным фактом является то, что характер отклонения кривых E_1 (стеклообразное состояние) точно воспроизводит характер отклонения соответствующих кривых для E_2 (состояние вынужденной эластичности). Это наводит на мысль о наличии общей структурно-физической особенности сетчатых сополимеров ВА с

ТГМ-3, действенной для обоих состояний. Тем более, что и аномалии α -перехода в наибольшей степени оказались выраженными именно в случае $M_2 = \text{BA}$ (рис. 6.12, *e*). Аномалия T_g для M_2 заключается в существовании интервала составов сополимеров, в котором T_g сополимеров выше (!), чем T_g каждого из гомополимеров. Аналогичная аномалия наблюдается и для обоих модулей E_1 и E_2 : существует интервал, в котором величина E выше (!), чем E каждого из гомополимеров. Наличие всех этих ярко выраженных особенностей свойств ВА-сополимеров, по-видимому, связано, в первую очередь, с топологическими особенностями их сеточной структуры типа "змейка в клетке" (сетка ТГМ-3 с длинными привитыми ВА-цепями), образующейся из-за специфического набора констант сополимеризации $r_1 \approx 20 \gg 1$, $r_2 \approx 0,05 \ll 1$.

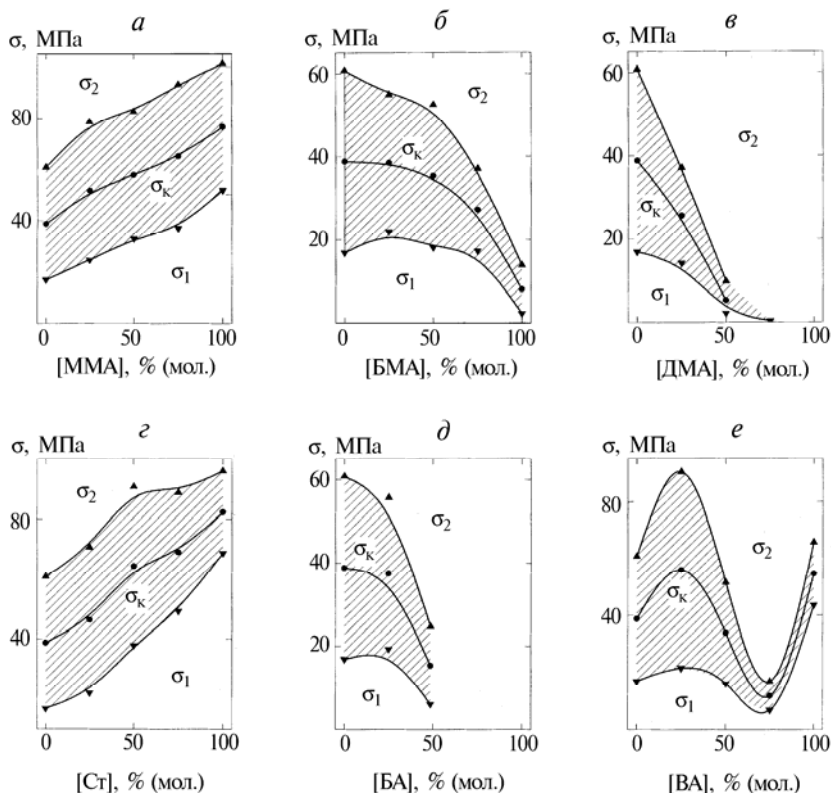


Рис. 6.8. Зависимости критического напряжения (σ_k), нижней (σ_1) и верхней (σ_2) границ области ВЭ-перехода при деформировании в режиме одноосного сжатия от состава сополимера ТГМ-3- M_2 для различных M_2 : MMA (*a*), БМА (*б*), ДМА (*в*), стирол (*г*), БА (*д*) и ВА (*е*). $T = 23 \pm 1^\circ \text{C}$, $\varepsilon = 10^{-4} \text{c}^{-1}$

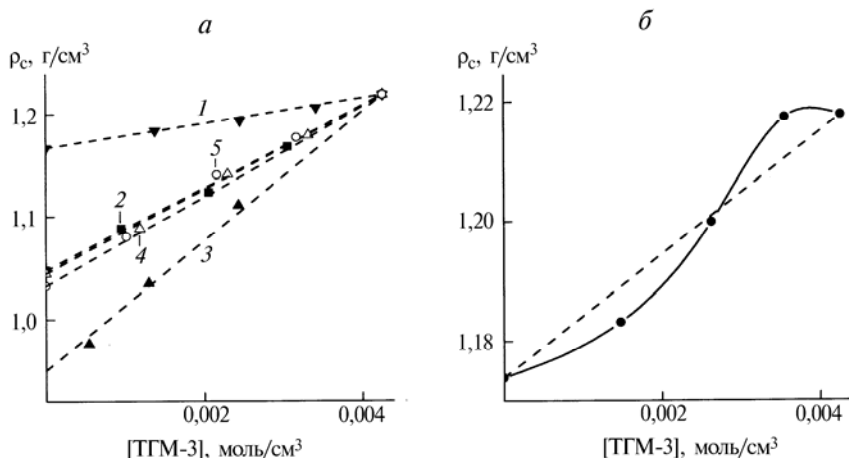


Рис. 6.9. Экспериментальные (точки) и рассчитанные с учетом аддитивности (пунктирные кривые) зависимости плотности сополимеров (ТГМ-3– M_2) от состава для различных M_2 :

a – ММА (1), БМА (2), ДМА (3), стирол (4), БА (5); $б$ – ВА

Измерения плотности сополимеров (рис. 6.9) также указывает на исключительность ВА-сополимеров – отклонения от аддитивности коррелируют с особенностями, фигурирующими на рис. 6.7–6.8, e и 6.12, e .

Аддитивные плотности сополимеров вычислялись по формуле:

$$\rho_{ca} = \frac{M_{M_1}(\rho_{п1} - \rho_{п2})}{\rho_{п1}} \cdot [M_1] + \rho_{п2} \quad (6.8)$$

где $\rho_{п1}$ и $\rho_{п2}$ – плотности гомополимеров, состоящих из звеньев M_1 и M_2 соответственно; $[M_1]$ – объемная концентрация звеньев M_1 ; M_{M_1} – молекулярная масса мономера M_1 .

Следует особо отметить, что брутто-состав всех синтезированных сополимеров практически совпадает с составом исходной бинарной смеси мономеров $M_1 + M_2$, поскольку процесс сополимеризации с помощью отжига при $T > T_g$ во всех случаях проводился до высоких конверсий (82–97 %), контролировавшихся методами денситометрии и ИК-спектроскопии.

Очевидно, что ни с позиций сеточной модели, ни в рамках любых других существующих в настоящее время подходов невозможно корректно интерпретировать совокупность систематических данных, представленных в сериях рис. 6.7–6.9 и в табл. 6.7, особенно таких сложных данных, как в случае $M_2 = \text{ВА}$. Однако одно из существенных достоинств сеточной модели в данном слу-

чае состоит в том, что она позволяет логически строго описать механизм перехода от стеклообразного состояния в состояние вынужденной эластичности и сформулировать структурно-физическую сущность высокоэластического состояния. В результате появляется возможность в рамках той же логики выстраивать достаточно разумные предположения, с учетом которых на основе всей совокупности базовых данных, приведенных на рис. 6.7–6.9 и в табл. 6.7, удастся делать более или менее обоснованные заключения об особенностях топологической и морфологической структуры представленного здесь систематического набора сополимеров.

6.2.2. ВЛИЯНИЕ ЦИКЛИЗАЦИИ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОПОЛИМЕРОВ

Образование малых циклов (циклизация) за счет соединения двойных связей, подвешенных к соседним звеньям первичных полимерных цепей, в ходе трехмерной радикальной полимеризации – побочная реакция, приводящая к уменьшению численного значения v_x по сравнению с номиналом в топологическом аспекте и к микрогетерогенизации образующегося полимерного тела, в морфологическом аспекте. Обычно о влиянии различных факторов на процесс циклизации судят по отклонению экспериментальных величин критической конверсии гелеобразования $(C_{кр})_э$ от теоретических (расчетных) значений $(C_{кр})_т$. Мерилом вклада циклизации в этом случае служит разность $\Delta C = (C_{кр})_т - (C_{кр})_э$. К числу факторов, уменьшающих ΔC , относится по данным многих авторов [22–24], сополимеризация сеткообразующих мономеров (M_1) с мононепредельными мономерами (M_2), встраивающимися между соседними звеньями M_1 в первичные полимерные цепи и таким образом уменьшающими вероятность взаимодействия соседних "подвесок". Очевидно, что эффективность M_2 при этом должна зависеть от вида функции распределения звеньев M_1 и M_2 в цепях (статистическое, тенденция к чередованию, тенденция к сблокиванию), а также от наличия в молекулах M_2 объемистых заместителей, оказывающих экранирующее действие.

В нашем случае v_x настолько велики даже при минимальном содержании сеткообразующего M_1 в сополимерах (25 % мол.), что величина $C_{кр}$ слишком мала ($C_{кр} < 0,01$) и поэтому не может быть измерена с достаточной точностью. Однако и топологические и морфологические последствия циклизации (уменьшение v_x и микрогетерогенизация), несомненно, служат фактором, влияющим на свойства сополимеров. Попытаемся обнаружить признаки влияния циклизации на физико-механические свойства, предположительно связанные с уменьшением вклада циклизации с ростом содержания M_2 в сополимерах.

В стеклообразном состоянии основной вклад в несущую сетку $v_c = v_x + v'_x + v_{\phi}$ дает физическая сетка. Поэтому топологические последствия циклизации (уменьшение v_x) не могут прямо воздействовать на E_1 . Однако морфологические особенности, проводимые циклизацией (микрорегетерогенизация), вполне могут отразиться на величине E_1 . В состоянии вынужденной эластичности вклад v_x в величину v_c резко возрастает и топологические последствия циклизации должны оказаться хорошо выраженными именно в вынужденно-эластическом состоянии. Поэтому начнем рассмотрение с анализа кривых E_2 на рис. 6.7 и данных рис. 6.8 и табл. 6.7.

Исходя из данных [23] следует полагать, что при малых содержаниях сеткообразователя M_1 в сополимерах с чередующимися или статистически распределенными звеньями M_1 и M_2 циклизация практически отсутствует, и, следовательно, эффективная сетка v_{ϕ} в вынужденно-эластическом состоянии равна номинальной v_x плюс v'_x (v'_x в свою очередь складывается из высокостабильной физической сетки с кооперированными узлами – литературные данные о наличии такой сетки, подтверждающиеся самой высокой величиной E_2 в гомополимере (табл. 6.7), имеются только для $M_2 = \text{ММА}$ – и физической сетки с узлами, стабилизированными рядом расположенными узлами химической сетки). Далее сравним E_2 при каком-то фиксированном значении номинальной сетки v_x , выбранном в области малых концентраций M_1 (например, $v_x = 4 \cdot 10^{-3}$ моль/см³ что соответствует $[\text{ТГМ-3}] = 2 \cdot 10^{-3}$ моль/см³) в первую очередь для сополимеров с чередующимся или статистическим распределением звеньев: $M_2 = \text{стирол, ММА, БМА, ДМА}$. Для $M_2 = \text{стирол}$ или ДМА при $[\text{ТГМ-3}] = 2 \cdot 10^{-3}$ моль/см³ величина $E_2 \approx 95$ МПа. Для БМА и особенно ММА $E_2 > 95$ МПа, но если внести поправку на v'_x и вычесть из E_2 для сополимеров E_2 для гомополимеров, отличие величины E_2 которых от нуля обусловлено наличием v'_x , то во всех четырех случаях величины E_2 окажутся практически равными ($E_2 \approx 95$ МПа). Такое совпадение не может быть случайным и, по-видимому, свидетельствует о том, что, во-первых, при содержании $[\text{ТГМ-3}] = 2 \cdot 10^{-3}$ моль/см³ (и, соответственно, меньшем) вкладом циклизации можно пренебречь, и, во-вторых, вид функциональной зависимости модуля упругости E_2 в вынужденно-эластическом состоянии от объемной концентрации узлов эффективной сетки v – прямая пропорциональность. Если предположить любой другой вид функциональной зависимости $E = f(v)$, то в этом случае невозможно было бы внести поправку на v'_x простым вычитанием E_2 для гомополимера. Выбрав точку $[\text{ТГМ-3}] = 2 \cdot 10^{-3}$ моль/см³ в качестве стартовой и обоснованно полагая, что в этой точке эффективные значения v_x совпадают с номинальными

для всех четырех сополимеров, рассмотрим темпы увеличения E_2 с ростом $[TGM-3]$, принимая во внимание тот факт, что циклизация, уменьшая эффективное v_x , должна оказывать соответствующее влияние и на темпы роста E_2 , мерилом которых служит наклон кривых E_2 на рис. 6.7, $dE_2/d[TGM-3] = \beta$. Видно, что наименьшее значение β в случае $M_2 = MMA$, а в остальных трех случаях β выше и близки между собой. Если действительно можно полагать, что β уменьшается из-за уменьшения эффективной величины v_x по сравнению с номинальной, то полученный расклад β вполне объясним: в случае $M_2 = \text{стирол}$ имеет место тенденция к чередованию звеньев в сополимерах, а в случае $M_2 = BMA$ и DMA – сильный экранирующий эффект объемистых заместителей C_4H_9 и $C_{12}H_{25}$ – вот те преимущества за счет более эффективного подавления циклизации, которые отличают эти мономеры от MMA .

Теперь обратимся к более сложным случаям сополимеров с тенденцией к сблочиванию звеньев в цепях ($M_2 = BA$), настолько выраженной в случае $M_2 = BA$, что в сетчатой структуре образуются длинные привитые ПВА-цепи. Из рис. 6.7, d , e видно, что в точке, выбранной в качестве старта, при $[TGM-3] = 2 \cdot 10^{-3}$ моль/см³ значения E_2 в обоих случаях близки к значению 95 МПа, полученному ранее для других мономеров. С позиций сеточной модели это обозначает, что и для этих сополимеров эффективное значение v_x такое же, как и в остальных случаях. А поскольку все сополимеры разнятся и природой центров ММВ, и типом распределения звеньев в цепях, и объемом заместителей в обрамлении главных полимерных цепей, то единственным общим параметром для них всех служит лишь суммарное содержание звеньев сеткообразующего мономера, $[TGM-3] = 2 \cdot 10^{-3}$ моль/см³. Поэтому есть основания полагать, что именно это обстоятельство, равенство номинальных значений v_x , служит причиной равенства величин E_2 , откуда следует, что величина E_2 однозначно определяется номинальной химической сеткой до тех пор, пока при более высоких $[TGM-3]$ не началось формирование факторов, влияющих на эффективную несущую сетку вынужденно-эластического состояния, $v = v_x + v'_x$. Один из таких факторов – циклизация – направлен в сторону уменьшения v за счет уменьшения v_x . Другой фактор – стабилизация таких узлов химической сеткой [18], наоборот, увеличивает v за счет увеличения v'_x . Резкий рост E_2 после стартовой точки, несоизмеримый с величинами β для всех остальных мономеров, наблюдающийся в случае $M_2 = BA$ (рис. 6.7, e) указывает, по-видимому, на существование еще одного возможного фактора, увеличивающего v'_x , фактора нетривиального, поскольку затем наблюдается достижение максимума и уменьшение E_2 . Таким фактором может служить стабилизация химической сеткой межцепных связей

ММВ (диполь-дипольного типа) соседних ПВА-цепей или их участков с образованием достаточно длинных (а следовательно, с высокой суммарной энергией связей), возможно даже регулярных (взаимоориентированных) последовательностей. Рост v'_x за счет этого фактора может происходить лишь в ограниченном интервале концентраций узлов химической сетки: при малых v_x стабилизация еще слабо выражена, а при слишком больших – подвижность привитых ПВА-цепей оказывается настолько замороженной, что их ориентация с образованием кооперированных ММВ-связей становится невозможной. Из вышесказанного следует, что в случае $M_2 = \text{ВА}$ величина β не несет информации о процессе циклизации вследствие маскировки другим, более мощным фактором. Это же можно сказать и относительно $M_2 = \text{БА}$, несмотря на то, что в этом случае тенденция к сблочиванию, судя по величинам r_1 и r_2 , выражена несоизмеримо слабее.

Данные о E_1 в стеклообразном состоянии в аспекте влияния циклизации можно анализировать лишь с очень большой осторожностью, поскольку вклад химической сетки в несущую сетку $v = v_x + v'_x + v_\phi$ в этом случае пренебрежимо мал, и каналом влияния циклизации на E_1 может служить лишь косвенное воздействие на морфологическом уровне – влияние на степень микрогетерогенности стеклообразных полимерных тел, поскольку известно [24], что циклизированные структуры служат зародышами частиц микрогеля. По-видимому, в тех случаях, когда E_1 изменяется по закону, близкому к аддитивности (рис. 6.7, а, в, г) – никаких особенностей, связанных с изменением степени микрогетерогенности не возникает. В случаях $M_2 = \text{БА}$ и ВА эти особенности обусловлены, вероятнее всего, не влиянием циклизации, а особым типом молекулярной упаковки M_2 -цепей или их участков в сетке диметакрилата (при этом еще раз отметим удивительную особенность в случае $M_2 = \text{ВА}$: зависимость модуля упругости от состава сополимеров нетривиальная, а точка инверсии относительно репера для стеклообразного и вынужденно-эластического состояний качественно идентична). А вот выход кривой E_1 на плато в случае $M_2 = \text{БМА}$, которое расположено значительно выше линии аддитивности, с некоторой степенью вероятности можно отнести на счет стабилизации на определенном уровне степени микрогетерогенности сополимеров в интервале составов, отвечающих плато. Действительно, в случае $M_2 = \text{БМА}$ тенденция к микрофазорасслоению с образованием микрогеля значительно выше, чем для остальных мономеров, кроме ДМА (для которого эта тенденция в силу еще большей, чем у БМА, длины гидрофобного фрагмента – алкильного заместителя, выражена уже настолько сильно, что наблюдается помутнение). Но при этом и высокая потенция экранирования со-

седних двойных связей, склонных к циклизации. Поэтому плато на кривой E_1 может быть следствием компенсации фактора циклизации, возрастающего с увеличением [ТГМ-3], фактором интенсивности микрофазорасслоения, убывающим в том же направлении из-за уменьшения содержания БМА-компонента с плохой термодинамической совместимостью. Поэтому степень микрогетерогенности, связанная с E_1 антибатной зависимостью, в интервале составов сополимеров, где наблюдается $E_1 \approx \text{const}$, по-видимому, остается неизменной.

Следует также отметить, что при обсуждении результатов не рассматривались подходы, связанные с учетом термодинамических параметров, контролирующих совместимость полимерных и мономерных компонентов полимеризационной системы на различных стадиях превращения. Очевидно, что их учет позволил бы более детально осмыслить причины закономерностей, наблюдавшихся как в кинетике сополимеризации $M_1 + M_2$ [21], так и в свойствах образующихся сополимеров. Действительно, ведь именно термодинамические особенности полимер-мономерных смесей в густосетчатых полимеризационных системах являются одной из основных причин возникновения микрогетерогенности по механизму открытого Душеком [25] явления микросинерезиса. Однако привлечение термодинамических подходов к обсуждению результатов в настоящее время, по-видимому, невозможно из-за отсутствия информации о термодинамических параметрах, контролирующих совместимость компонентов в сополимеризующихся системах $M_1 + M_2$. Известно лишь, что получение такой информации является очень сложной проблемой, так как на примере наиболее употребительного из таких параметров, константы Хаггинса (χ), было показано, что в случае густых полимерных сеток величина χ является функцией не только природы компонентов, но и концентрации узлов сетки. Поэтому представлялось целесообразным не касаться проблем термодинамической совместимости компонентов в ходе сополимеризации, за исключением одного случая, $M_2 = \text{ДМА}$, когда сополимеризация сопровождалась явным расслоением реакционной системы, проявляющимся в зависимости от состава исходной смеси $M_1 + M_2$ либо в виде микрорасслоения (опалесценция), либо же как типичное макроскопическое расслоение с образованием "творожистой" массы.

В заключение следует отметить, что наблюдавшееся влияние состава сополимера на физико-механические свойства нетривиально (в аддитивном плане) и непредсказуемо, как и эволюция состава сополимера в ходе сополимеризации. Очевидно, что эта нетривиальность связана со спецификой микрогетерогенного механизма формирования густосетчатых макромолекулярных структур.

тур в радикально-цепных процессах [6, 7]. Однако конкретизировать эту связь в виде закономерностей, пригодных для прогнозирования, пока не удалось. Поэтому макромолекулярный дизайн таких систем вынужденно базируется на эмпирических данных. При этом возникает проблема минимизации массива необходимых исходных данных. Представляется, что предельно минимизованная программа получения таких данных должна включать кинетические исследования, позволяющие судить как о брутто-превращении [21], так и о раздельном превращении каждого из сомономеров [26], и физико-механические, в варианте, представленном в настоящем разделе.

6.3. СЕТЧАТЫЕ СОПОЛИМЕРЫ. ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА [27]

6.3.1. МЕХАНИЗМ ПЕРЕХОДА СОПОЛИМЕРОВ В ВЫСОКОЭЛАСТИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ

Термомеханические исследования проводились в режиме пентрации на образцах высотой ≈ 2 мм и диаметром ≈ 4 мм при постоянной скорости нагрева 5 град/мин при постоянной нагрузке $\sigma = \text{const}$ и в дилатометрическом режиме ($\sigma \approx 0$) на установке для термомеханических исследований полимеров УИП-70-М [28]. За величину T_g принималась температура, соответствующая максимуму на дифференциальных кривых $d\varepsilon/dT$. Физико-механические исследования полимеров проводились на цилиндрических образцах в режиме одноосного сжатия при $T = 23 \pm 1$ °C и скорости деформирования $\dot{\varepsilon} \approx 10^{-4}$ с $^{-1}$ на специально сконструированной установке для мини-образцов весом $\approx 0,1$ г с высокоточным динамометром рычажного типа и термостатируемой камерой.

Переход из стеклообразного в высокоэластическое состояние (α -переход) в случае густосетчатых полимеров, синтезируемых радикальной полимеризацией, характеризуется чрезвычайно широкой переходной областью (иногда более 100°). Для поликонденсационных густосетчатых полимеров на основе эпоксидных смол ширина этой области не превышает 10–15°. Это дает повод утверждать, что причиной уширения области α -перехода не может служить сам факт наличия густосетчатой структуры. До сих пор остается неясным, какие факторы определяют ширину переходной области. Вероятно, одним из таких факторов является микро-неоднородность на топологическом и морфологическом уровнях, неизбежно возникающая в процессе трехмерной радикальной полимеризации. Можно полагать, что наличие топологической неоднородности типа циклов различного размера, возникающих в результате внутрицепного сшивания, приводит к широкому набо-

ру топологических α -релаксантов, каждый из которых характеризуется собственной температурой размораживания T_{gi} . Также можно полагать, что существование морфологической неоднородности приводит к еще большему приумножению числа α -релаксантов, поскольку топологически идентичные α -релаксанты, находящиеся в морфологически различных микрообластях, могут иметь разную величину T_{gi} из-за различной плотности молекулярной упаковки в этих областях, способной влиять на молекулярную подвижность данного α -релаксанта. Это предположение согласуется с данными работы [29], в которой методом парамагнитного зондирования было обнаружено, что ЭПР спектр нитроксильного зонда в густосетчатых метакрилатах представляет собой суперпозицию двух сигналов – широкого и узкого, свойственных соответственно стеклообразному и высокоэластическому состояниям зондируемой полимерной матрицы. При температурном сканировании происходит перекачка интенсивности от одного сигнала к другому, что интерпретировано в рамках микрогетерогенной модели структуры густосетчатых метакрилатов, допускающей сосуществование в широком температурном интервале $\Delta T = 50\text{--}100\text{ }^\circ\text{C}$ микрообластей, находящихся в стеклообразном (широкий сигнал) и высокоэластическом (узкий сигнал) состояниях. При этом ширина ΔT определяется набором локальных температур стеклования T_{gi} микрообластей (см. разд. 1.4.1).

Поэтому не исключено, что ширина области α -перехода в случае густосетчатых макромолекулярных структур, синтезированных радикальной полимеризацией, может служить характеристическим параметром, в какой-то мере отражающим структурно-физические особенности, что и послужило побудительной причиной экспериментального исследования ΔT_g .

На рис. 6.10 приведены типичные термомеханические кривые, исходные $\epsilon'(T)$ (рис. 6.10, *а*) в координатах "деформация – температура", и скорректированные $\epsilon(T)$ (рис. 6.10, *б*) с учетом теплового расширения. Интегральные кривые $\epsilon(T)$ затем дифференцировались и из полученных дифференциальных кривых $d\epsilon/dT$ (рис. 6.11) определялись нижняя (T_{g1}) и верхняя (T_{g2}) границы α -перехода. Температура, соответствующая максимуму кривых, принималась за величину T_g , что отвечает точке перегиба на интегральных кривых. На рис. 6.12 параметры T_{g1} , T_{g2} , T_g и ширина области α -перехода $\Delta T_g = T_{g2} - T_{g1}$ представлены в виде функций от состава сополимеров.

Общей закономерностью отчетливо просматривающейся в серии рис. 6.12, *а–е*, является сужение переходной области с увеличением содержания M_2 в сополимерах. Однако темп такого сужения (наклон кривых ΔT_g) специфичен для каждого из M_2 : монотонное

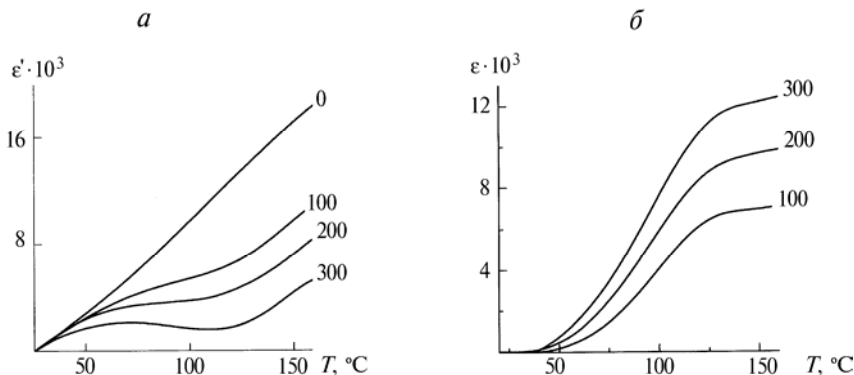


Рис. 6.10. Типичные интегральные термомеханические кривые (на примере гомополимера ТГМ-3) при постоянной скорости нагрева $dT/dt = 5$ град/мин и постоянной нагрузке:

$a - \sigma = \text{const}$ (цифры при кривых, условные единицы); $b - \sigma = 0$ (ничтожно малая нагрузка, обеспечивающая лишь соприкосновение штока с образцом), отвечающая кривой термического расширения, использовавшаяся для корректировки величин кажущейся деформации ε' по формуле $(\varepsilon)_{\sigma} = (\varepsilon')_{\sigma} - (\varepsilon')_{\sigma=0}$

сужение пропорциональное составу наблюдается лишь в случае $M_2 = \text{стирол}$ ($d\Delta T_g/d[M_2] \approx \text{const}$); в случае $M_2 = \text{ММА}$ происходит монотонное сужение до $[M_2] \approx 50\%$ (мол.), а затем резкое возрастание $d\Delta T_g/d[M_2]$; для $M_2 = \text{БМА}$ при $[M_2] \leq 25\%$ (мол.) сужение практически отсутствует, а затем наблюдается быстрое сужение

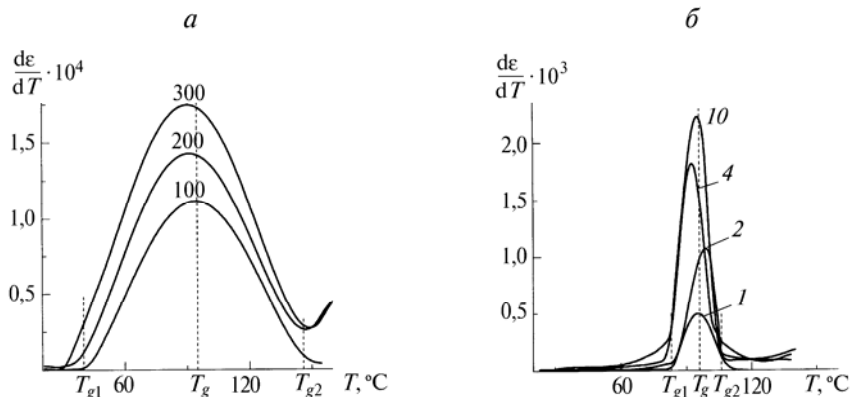


Рис. 6.11. Типичные дифференциальные ($d\varepsilon/dT = f(T)$) термомеханические кривые при постоянной скорости нагрева $dT/dt = 5$ град/мин и постоянной нагрузке $\sigma = \text{const}$ (цифры при кривых – условные единицы) для образцов с максимальным (100 %) и минимальным (0 %) содержанием сеткообразующего сомономера (M_1):

a – гомополимер ТГМ-3; b – гомополимер ММА

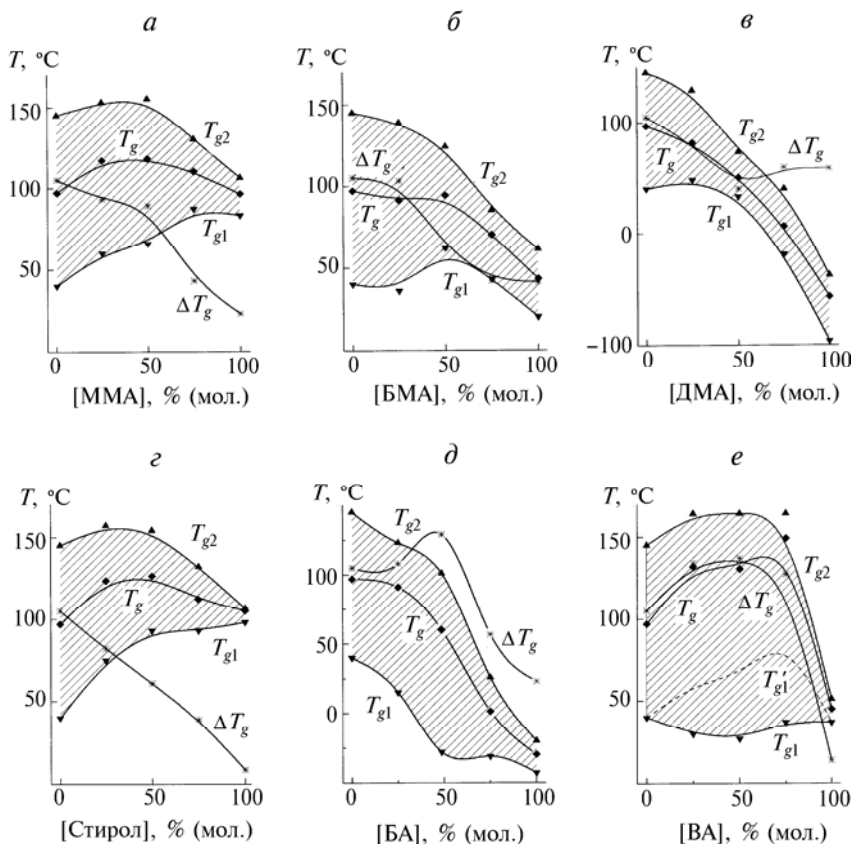


Рис. 6.12. Зависимость нижней (T_{g1}) и верхней (T_{g2}) границ α -перехода, температуры стеклования (T_g) и ширины переходной области ($\Delta T_g = T_{g2} - T_{g1}$) от состава сополимера ТГМ-3 – M_2 для различных M_2 : ММА (а), БМА (б), ДМА (в), стирол (г), БА (д) и ВА (е)

в интервале $25 < [M_2] < 75$ % (мол.) до предельного значения, отвечающего гомополимеру БМА; в случае $M_2 =$ ДМА, также как и для БМА при определенном содержании M_2 в сополимере (при 50 % мол. для ДМА и при 75 % мол. для БМА) происходит полное сужение области α -перехода до величины, соответствующей гомополимеру M_2 ; в случае БА и ВА имеется область составов сополимеров ($25 \leq [M_2] \leq$ % мол. для БА и $0 \leq [M_2] < 50$ % мол. для ВА), в которой с ростом содержания M_2 в сополимере вместо сужения области α -перехода происходит ее расширение (!). Следует отметить, что именно для этих сополимеров, судя по константам

сополимеризации ($r_1 = 2 > 1$; $r_2 \approx 0,5 < 1$ для БА и $r_1 \approx 20 \gg 1$, $r_2 \approx 0,05 \ll 1$ для ВА) должна наблюдаться тенденция "сблочивания" звеньев M_2 в сополимерных цепях, по-видимому, доходящая в случае ВА до образования поливинилацетатных цепей, привлекающихся к структуре сетчатого диметакрилата с образованием специфических блоксополимеров типа "змейка в клетке". То есть в случае сополимеров ВА можно ожидать возникновения дополнительного источника формирования микроструктурной неоднородности как на топологическом (длинные привитые цепи), так и на морфологическом (обособление агрегатов поливинилацетатных цепей в виде полимера включения) уровнях. Не исключено, что именно это и является причиной расширения области α -перехода с увеличением содержания ВА-звеньев в сетке.

Другой общей закономерностью является неаддитивность величин $(T_g)_{M_1M_2}$ сополимеров относительно величин $(T_g)_{M_1}$ и $(T_g)_{M_2}$ гомополимеров. В случае сополимеров с ММА и стиролом величины $(T_g)_{M_1}$ и $(T_g)_{M_2}$ имеют достаточно близкие значения, а величина $(T_g)_{M_1M_2}$ в сополимерах с ростом содержания M_2 в сополимерах возрастает (достигая максимума при $M_2 = 25\text{--}50\%$ мол.) до значений, превышающих на $10\text{--}20^\circ$ температуру стеклования гомополимеров M_1 и M_2 . Особенно ярко этот эффект проявляется в случае сополимеров ВА, когда величина $(T_g)_{M_1} \gg (T_g)_{M_2}$: максимальная величина $(T_g)_{M_1M_2} \approx 140^\circ\text{C}$ (при $[M_2] = 75\%$ мол.) почти на 40° выше (!), чем наивысшая температура стеклования для первого гомополимера $(T_g)_{M_1} \approx 100^\circ\text{C}$ и почти на 100° превышает $(T_g)_{M_2} \approx 45^\circ\text{C}$ для второго. В случае аддитивности именно для ВА из-за $(T_g)_{M_1} \gg (T_g)_{M_2}$ должен был бы наблюдаться обратный эффект – резкое падение $(T_g)_{M_1M_2}$ с ростом $[M_2]$. В другом случае (БМА) когда также имеет место $(T_g)_{M_1} \gg (T_g)_{M_2}$ неаддитивность также проявляется в довольно широком интервале $0 < [M_2] \leq 50\%$ (мол.): величина $(T_g)_{M_1M_2}$ в этом интервале не уменьшается с ростом содержания в сополимере БМА, имеющего низкую величину $(T_g)_{M_2} \approx 43^\circ\text{C}$. Таким образом наблюдается нетривиальное явление повышения теплостойкости сополимеров при увеличении содержания в них звеньев полимеров с более низкой теплостойкостью (!).

Анализ полученных результатов с позиций структурно-физических особенностей густосетчатых макромолекулярных структур, образующихся в процессах трехмерной радикальной сополимеризации, проведен с учетом следующих соображений.

До сих пор остается невыясненным, какие факторы определяют ширину α -перехода. В нашем случае в наибольшей степени с экспериментом согласуется гипотеза, что очень широкий α -переход ($\Delta T_g \approx 100^\circ$) в случае густосетчатого гомополимера ТГМ-3 обусловлен соответствующим широким набором α -релаксантов –

элементарных фрагментов макромолекулярной сетки, размораживание которых необходимо для перехода из стеклообразного состояния в высокоэластическое. Этот набор включает релаксанты различного типа, каждый из которых имеет собственную температуру размораживания T_{gi} , соответствующую какой-то точке в интервале стеклования от T_{g1} до T_{g2} . Наименее "теплостойкие" (наиболее легко размораживаемые) релаксанты размораживаются, начиная от T_{g1} , а самые "теплостойкие" (трудноразмораживаемые) – вблизи T_{g2} . Величина $d\varepsilon/dT$ (рис. 6.11) в этом случае может служить мерилем заселенности релаксантами каждой точки интервала стеклования, и поэтому выбор абсциссы точки максимума на кривых $d\varepsilon/dT = f(T)$ в качестве T_g обозначает, что выбранное значение относится к наиболее заселенной области в интервале α -перехода. Источником широкого набора α -релаксантов в случае полимера ТГМ-3 (типичного представителя густо-сетчатых макромолекулярных структур, образующихся в ходе трехмерной радикальной полимеризации), по-видимому, служат специфические структурные особенности топологического и морфологического уровней. На морфологическом уровне – это микро-неоднородность [6, 7], а на топологическом – внутрицепные циклы, различной конфигурации, образующиеся в ходе трехмерной радикальной полимеризации (как побочный процесс) в результате внутрицепного соединения "подвешенных" двойных связей в обрамлении первичных карбоцепей [30]. Есть основания полагать, что сополимеризация полифункциональных мономеров типа M_1 с обычными виниловыми мономерами M_2 с одной кратной связью в молекуле должна оказывать подавляющее действие на оба вышеуказанных источника широкого набора α -релаксантов и таким образом сужать интервал α -перехода. Действительно, образование малых циклов (циклизация) происходит в результате соединения соседних кратных связей, "подвешенных" к звеньям M_1 . При сополимеризации звенья M_2 , вклинивающиеся между соседними звеньями M_1 , увеличивают расстояние между "подвесками" и соответственно снижают вероятность циклизации. А поскольку циклизированные макромолекулы служат зародышами частиц микрогеля, снижается и уровень микрогетерогенности.

С учетом приведенных выше соображений обратимся к данным, представленным на рис. 6.12, *a-e*. В двух случаях, стирол и ММА, величины T_g для гомополимеров M_1 и M_2 очень близки. Следовательно, наиболее представительные α -релаксанты имеют близкую "теплостойкость" (температурные области наивысшей заселенности совпадают). При этом область α -перехода для гомополимера M_2 настолько узкая (особенно в случае стирола) по сравнению с гомополимером M_1 , что все α -релаксанты в этом случае

можно считать практически однотипными (обозначим их символом P_{M_2}). В гомополимере M_1 , кроме релаксантов типа P_{M_2} имеются еще значительно более "теплостойкие" (обозначим как $P_{M_1}^{\max}$ самые "теплостойкие" из них) и значительно менее "теплостойкие" ($P_{M_1}^{\min}$). Данные, представленные на рис. 6.12, *а, б*, позволяют судить о влиянии сополимеризации на "теплостойкость" релаксантов типа $P_{M_1}^{\min}$ (кривые T_{g1}) и $P_{M_1}^{\max}$ (кривые T_{g2}). Видно, что "теплостойкость" $P_{M_1}^{\min}$ резко возрастает с увеличением содержания M_2 в сополимере (особенно в случае стирола) и это возрастание продолжается до эквимольного состава для стирола и до состава 75 % (мол.) M_2 для ММА. Поскольку соотношение констант сополимеризации r_1 и r_2 таково, что стирол имеет тенденцию к чередованию звеньев в цепях ($r_1 \approx r_2 \approx 0,5 < 1$), а ММА – тенденцию к статистическому распределению ($r_1 \approx r_2 \approx 1$), рост "теплостойкости" $P_{M_1}^{\min}$ можно отнести на счет топологического эффекта разъединения звеньев M_1 , несущих "подвешенные" двойные связи, с соответствующим уменьшением вероятности внутрицепной циклизации. Действительно, при чередовании звеньев их разъединение осуществляется более эффективно, чем при статистическом распределении. Если это так, то α -релаксанты типа $P_{M_1}^{\min}$ можно отождествить со структурными фрагментами сетки, включающими малые циклы.

"Теплостойкость" α -релаксантов типа $P_{M_1}^{\max}$ (кривые T_{g2} рис. 6.12, *а-г*) с увеличением содержания звеньев M_2 в сополимерах тоже возрастает, хотя и не так сильно, как в случае $P_{M_1}^{\min}$. С чисто топологических позиций это необъяснимо, так как формально появляется новая группа α -релаксантов с "теплостойкостью" более высокой, чем у самых "теплостойких" α -релаксантов обоих гомополимеров. Топологический эффект должен был быть обратным – с увеличением содержания M_2 номинальная густота сетки уменьшается и молекулярная подвижность увеличивается. Показано, что масштабы влияния густоты сетки на величину T_g достаточно велики [20]. По-видимому, следует полагать, что в данном случае эффективная густота сетки значительно ниже номинальной из-за циклизации и поэтому сополимеризация, препятствуя циклизации, может приводить даже к увеличению эффективной густоты сетки (по крайней мере в микрообъемах, заселенных α -релаксантами типа $P_{M_1}^{\max}$). Далее, следуя логике вышеизложенных исходных соображений, можно полагать, что начиная с некоторого содержания M_2 , когда вклад циклизации становится незначительным, преобладающим эффектом станет уменьшение объемной концентрации узлов сетки из-за разбавления сеткообразующего мономера M_1 несеткообразующим M_2 , и "теплостойкость" $P_{M_1}^{\max}$ начнет понижаться.

Принимая во внимание морфологическую специфику [6, 7, 30] исследуемых объектов, можно полагать, что α -релаксанты типа $R_{M_1}^{\min}$ и $R_{M_1}^{\max}$ обитают в структурно различных микрообластях: $R_{M_1}^{\max}$ в более густосетчатых (частички микрогеля), а $R_{M_1}^{\min}$ в промежутках с изреженной сеткой (структурные дефекты). При чередовании или статистическом распределении звеньев сополимеризация сглаживает эти структурные различия за счет уменьшения вероятности циклизации и, соответственно, снижения степени микрогетерогенности. Это также способствует сужению области α -перехода. Разделить топологический и морфологический вклады в данном случае не представляется возможным и поэтому следует считаться с обоими. Была сделана попытка [32] оценить масштабы морфологического вклада путем перевода процесса трехмерной радикальной полимеризации в режим живых цепей. В этом случае, так же как и при сополимеризации, сглаживаются структурные различия. Оказалось, что на ширину области стеклования это практически не повлияло. Это дает основание полагать, что главным источником широкого набора α -релаксантов в данном случае является топологический – многообразие конфигураций циклов.

В случае $M_2 = \text{БМА}$ (рис. 6.12, б) величины T_g гомополимеров различаются настолько сильно, что закономерности, отчетливо проявляющиеся в случае $M_2 = \text{стирол}$ и $M_2 = \text{ММА}$, оказываются замаскированными вкладом α -релаксантов типа R_{M_2} с очень низкой "теплостойкостью", связанной с объемистым фрагментом $-\text{C}_4\text{H}_9$. Поэтому T_{g2} начинает снижаться уже при малых содержаниях M_2 , а для T_{g1} просматривается область, в которой сополимеризация ликвидирует α -релаксанты типа $R_{M_1}^{\min}$ с самой низкой "теплостойкостью", предположительно, за счет ликвидации самих малых циклов.

Из рис. 6.12, в видно, что в случае $M_2 = \text{ДМА}$ из-за еще более низкой T_g , чем для БМА, маскирующий вклад релаксантов R_{M_2} еще более увеличивается, и поэтому предполагаемый эффект ликвидации самых малых циклов за счет экранирующего действия звеньев ДМА заметен лишь в интервале $0 < [\text{ДМА}] < 25\%$ (мол.) и только на нижней границе: в этом интервале T_{g1} не падает с ростом [ДМА].

В случае $M_2 = \text{ВА}$ (рис. 6.12, е) сетчатая структура трансформируется кардинально из-за соответствующего набора констант сополимеризации ($r_1 \approx 20 \gg 1$; $r_2 \approx 0,05 \ll 1$). При таком наборе сначала полимеризуется M_1 при очень слабом участии M_2 (фактически протекает гомополимеризация M_1 , а M_2 играет роль инертного разбавителя) и только на глубоких стадиях превращения, когда M_1 почти полностью израсходуется, начинается полимеризация M_2 . В результате образуется топологическая структура типа "змейка в клетке" – сетка полимера ТГМ-3 и длинные привитые

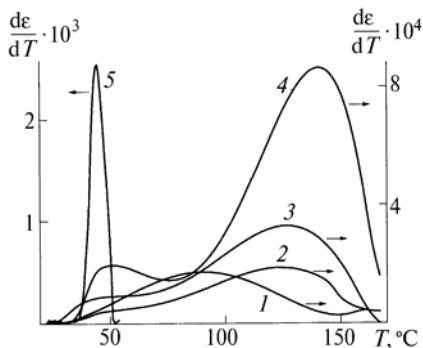


Рис. 6.13. Дифференциальные термомеханические кривые при постоянной скорости нагрева $dT/dt = 5$ град/мин и постоянной нагрузке для сополимеров ТГМ-3-ВА с различным содержанием ВА:

1 – 0; 2 – 25; 3 – 50; 4 – 75; 5 – 100 % (мол.)

цепи ПВА. Наличие последних проявляется на термомеханических кривых в виде отдельной области стеклования, соответствующей гомополимеру ПВА (рис. 6.13). Совпадение

двух фактов – образования необычной топологической структуры и появления необычных свойств у сополимера ТГМ-3-ВА, на наш взгляд является не случайным, а возможно свидетельствует о решающей роли именно топологического фактора в данном случае.

Как и следовало ожидать, в данном случае практически полностью отсутствует другой топологический эффект – влияние сополимеризации на процесс циклизации, наблюдавшийся для стирола и метакрилатов, об этом свидетельствует отсутствие сужения области стеклования вплоть до самых высоких содержаний M_2 в сополимере (рис. 4.6, е). Более того – наблюдалось расширение интервала ΔT_{g12} . Это расширение происходило как за счет снижения T_{g1} , так и за счет повышения T_{g2} . Понижение T_{g1} можно объяснить лишь нетривиальным образом, если полагать, что появление новой группы α -релаксантов с очень низкой температурой размораживания (на $\approx 10^\circ$ ниже, чем у ПВА) связано с особой упаковкой цепей ПВА в матрице полимера ТГМ-3 (более рыхлой, чем в гомополимере ВА). По мере увеличения содержания ВА в сополимере размеры микрообластей, состоящих из ПВА, возрастают и упаковка ПВА-цепей в матрице становится такой же, как и в гомополимере: величина T_{g1} возрастает (рис. 6.12, е) до значения, отвечающего нижней границе области стеклования гомополимера ПВА. Справедливость такой трактовки подтверждается ходом кривой T'_{g1} (рис. 6.12, е), представляющей собой нижнюю границу области стеклования сополимеров, отсчитанную с отбрасыванием низкотемпературной части интервала стеклования, связанной с размораживанием ПВА-цепей (рис. 6.12, е, пунктир). По физическому смыслу T'_{g1} – нижняя граница интервала стеклования матрицы гомополимера ТГМ-3, и она повышается с ростом содержания ВА. Одновременно повышается и верхняя граница, T_{g2} . Следовательно, ВА каким-то образом все же существенно модифицирует матрицу, несмотря на его сополимеризационную инертность. Вероятнее всего, что ВА в ходе

сополимеризации играет роль временного пластификатора, облегчающего протекание релаксационных процессов при формировании густоветчатой структуры и таким образом обеспечивающего более совершенную молекулярную упаковку ее фрагментов. А упаковка цепей ПВА, формирующихся в условиях жесткой матрицы, наоборот, оказывается недостаточно реализованной.

Случай $M_2 = \text{БА}$ (рис. 6.12, *д*) качественно аналогичен $M_2 = \text{ВА}$ по тенденции к образованию M_2 -блоков (количественно, судя по величинам r_1 и r_2 , эта тенденция значительно менее выражена), но отличающийся значительно более низкой величиной T_g для гомополимера. Поэтому зависимости T_g , ΔT_g , T_{g1} , и T_{g2} от состава на рис. 6.12, *д* качественно более близки к представленным на рис. 6.12, *е* для $M_2 = \text{ВА}$ (также наблюдается эффект расширения области α -перехода с ростом содержания M_2 в сополимере), чем к данным для мономера-аналога БМА (по величине алкильного заместителя $-\text{C}_4\text{H}_9$), представленным на рис. 6.12, *б*, что также логически согласуется с единой системой соображений, положенных нами в основу интерпретации рассмотренных выше результатов.

Конечно же, наш подход является лишь одним из возможных вариантов, и не исключает альтернативу, однако тем не менее он позволяет увидеть в разнообразии закономерностей, представленных на рис. 6.12, *а–е*, вместо хаоса, проявление влияния конкретных топологических и морфологических факторов.

6.3.2. СОПОСТАВЛЕНИЕ ПЕРЕХОДОВ В ВЫСОКОЭЛАСТИЧЕСКОЕ И ВЫНУЖДЕННО-ЭЛАСТИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЯ

Данные, представленные на рис. 6.8 и 6.12, позволяют сравнить закономерности переходов в высокоэластическое и вынужденно-эластическое состояния α - и ВЭ-переходов и выявить некоторые структурно-физические особенности исследуемых сополимеров. В случае $M_2 = \text{ММА}$ и стирол ширина ВЭ-перехода (в отличие от α -перехода, рис. 6.12, *а, з*) практически не зависит от состава сополимера, а величина $\sigma_{\text{кр}}$ монотонно возрастает с увеличением содержания звеньев M_2 . Такое резкое отличие от α -перехода, по-видимому, связано с влиянием температуры: ВЭ-переход исследовался при значительно более низкой температуре (23 °С). Действительно, набор релаксантов, контролирующих данный переход, определяется соотношением $\tau_i > t_n$, где t_n – время наблюдения (эксперимента), τ_i – время жизни i -го релаксанта в наборе, экспоненциально возрастающее с понижением температуры ($\tau_i = \tau_0 \exp[E_i/RT]$ в отсутствие поля механических сил или $\tau_i = \tau_0 \exp[(E_i - \gamma\sigma)/RT]$ в поле сил с напряженностью σ). Поскольку величина τ_0 , определяемая методикой эксперимента, в данном случае является постоянной, с ростом температуры из-за умень-

шения величин τ_i часть релаксантов окажется за пределами соотношения $\tau_i > \tau_0$, набор релаксантов, контролирующих переход сузится и, соответственно, ширина перехода уменьшится. По-видимому, в этом и заключается различие α - и ВЭ-переходов для $M_2 = \text{ММА}$ и стирол. А сам факт большей стойкости к ВЭ-переходу (большее значение $\sigma_{кр}$) несшитых гомополимеров ММА и стирола по сравнению с густосетчатым гомополимером ТГМ-3 свидетельствует об относительно более высоком вкладе физической сетки ММВ, v_{ϕ} , при 23 °С в суммарную сетку $v = v_x + v_{\phi}$, контролирующую физико-механические свойства (в соответствии с теорией полимерных сеток [7, 8]).

В случае $M_2 = \text{БМА}$ закономерности α - и ВЭ-переходов практически одинаковы (ср. рис. 6.8, б и 6.12, б), по-видимому, из-за значительно более низкой температуры стеклования гомополимера БМА по сравнению с гомополимерами ММА и стирола.

В случае $M_2 = \text{ВА}$ сходство α - и ВЭ-переходов выражается в наличии максимумов на кривых зависимости T_g (для α -перехода) и $\sigma_{кр}$ (для ВЭ-перехода) от состава сополимеров, свидетельствующих о существовании сополимерной структуры с аномально высокой стойкостью как к тепловому, так и к механическому воздействию. Однако в области ВЭ-перехода имеется и существенное отличие: появление минимума $\sigma_{кр}$ при высоких содержаниях (75 % мол.) ВА в сополимере. Это означает, что сополимер с 75 % (мол.) ВА обладает способностью качественно изменяться при понижении температуры от ≈ 100 до 23 °С (температура, при которой измерялся ВЭ-переход): при 100 °С устойчивость к внешнему воздействию (тепловому) аномально высокая (величина T_g для сополимера выше, чем для любого из гомополимеров), а при 23 °С — устойчивость к внешнему воздействию (механическому) аномально низкая (величина $\sigma_{кр}$ для сополимера меньше, чем для любого из гомополимеров). И снова обратим внимание на структурную специфику сополимера с 75 % (мол.) ВА: судя по величинам r_1 и r_2 , а также по данным рис. 6.13 (кривая 4), он представляет собой топологически необычный вариант сетчатого сополимера с длинными привитыми поливинилацетатными цепями ("змейка в клетке").

В заключение следует отметить определенную аналогию вынужденно-эластического и высокоэластического состояний. В рамках сеточной модели суть α -перехода заключается в "разрушении" v_{ϕ} и v'_x (v'_x — возможно, не полностью), опять таки согласно соотношению (6.3), но с тем лишь отличием, что в данном случае работает не σ , а T . Возможно, что именно этот фактор — сильное уменьшение объемной концентрации узлов физической сетки — является причиной изменения закона увеличения свободного объ-

ема с ростом T при $T > T_g$. Аналогия заключается, во-первых, в том, что в обоих случаях развиваются большие деформации (в нашем случае это 30–40 %), и, во-вторых, эти деформации обратимы: после снятия нагрузки деформация полностью возвращается к нулевому уровню, т. е. имеет место упругость, в принципе не отличающаяся от упругости в высокоэластическом состоянии. В нашем случае полная обратимость деформации наблюдалась для всех образцов на участках кривых " σ – ε ", с постоянным наклоном E_2 , а для наиболее густосетчатых образцов (гомополимер ТГМ-3 и его сополимеры с содержанием звеньев M_1 не выше 50 % мол.) обратимость наблюдалась и в области еще более высоких деформаций, за пределами $E_2 = \text{const}$, на участках, где наклон кривых уже начинал возрастать. Следует специально отметить, что для густосетчатых полимеров переход в вынужденно-эластическое состояние при температурах $T_s = T_g - \Delta T$ (где $\Delta T > 50^\circ$) удается наблюдать только в режиме одноосного сжатия благодаря гидростатической составляющей поля механических сил, препятствующей разрастанию микротрещин, генерируемых на структурных дефектах при $\sigma \approx \sigma_1$. При растяжении разрушение происходит в самом начале переходной области. Сравнение большого массива величин σ_1 , полученных в режиме одноосного сжатия, с величинами прочности при растяжении σ_p выполненное многими авторами на примере густосетчатых метакрилатов (см., например, работу [33]), показало, что соблюдается $\sigma_p \approx \sigma_1$. Это позволяет заменить трудоемкое (формирование образцов в виде "лопаток" или "гантелей") и материалоемкое (сотни граммов полимера) измерение σ_p простым замером σ_1 .

Развитие больших обратимых деформаций можно рассматривать как фактор аналогии высокоэластического состояния с состоянием вынужденной эластичности. Эта аналогия еще более углубляется, если принять во внимание результаты измерений коэффициента Пуассона (δ) для одноосного сжатия густосетчатых полиметакрилатов с различной природой олигомерного блока [34]. В переходной области при $\sigma > \sigma_1$ величина δ становится меньше 0,5 и, уменьшаясь далее, достигает при $\sigma > \sigma_2$ значения 0,38–0,45 (а в некоторых случаях и 0,30) в зависимости от химической природы полиметакрилата, что свидетельствует об увеличении удельного объема образцов, а это адекватно возрастанию свободного объема, если исключить образование пор и трещин макроскопических размеров. Специальными опытами (прерывание нагружения на стадии $\sigma \equiv \sigma_{кр}$ и повтор нагружения после отдыха образца в течение промежутка времени, достаточного для сброса деформации и возвращения в исходное состояние) было показано, что кривая " σ – ε " хорошо воспроизводится при повторе, что исключает

приращение свободного объема за счет образования макроскопических пор и трещин – они "залечиваются" в ходе релаксации, и, следовательно, являются наноразмерными, соответствующими понятию свободного объема. По-видимому, в полимерном теле, находящемся в вынужденно-эластическом состоянии, из-за резкого уменьшения v_f размораживаются относительно крупномасштабные моды молекулярных движений (типа сегментальных) и это, судя по уменьшению величин коэффициента Пуассона, возможно сопровождается соответствующим приращением свободного объема.

6.4. ДИФфуЗИОННО-СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА СОПОЛИМЕРОВ

Методом диффузионно-сорбционного зондирования удалось выявить ряд существенных особенностей микроструктуры густо-сетчатых полиакрилатов. Зондирование проводилось в парах ацетона или воды при 20 °С и атмосферном давлении. Ранее для полимеров ТГМ-3 с применением в качестве сорбата H_2O (насыщенный пар при комнатной температуре) было показано [6, с. 82], что заметная сорбция начинается лишь при достаточно высокой конверсии C : при $C = 0$ предельная (равновесная) сорбция α всего $\approx 0,5$ % (мас.) и остается на этом уровне до $C \approx 0,36$, а затем скачкообразно возрастает до $\alpha = 2,1$ % (мас.); максимального значения величина α достигает в области очень высоких $C \geq 0,8$. Поскольку концентрация гидрофильных центров (определяемая химической структурой молекул ТГМ-3) в ходе полимеризации остается постоянной, рост α с увеличением C (т. е. возрастание эффективной гидрофильности с конверсией) можно объяснить лишь появлением микрополостей, способных сорбировать воду по капиллярному механизму и связанных с микрогетерогенизацией полимеризационной системы в ходе превращения. Поэтому диффузионно-сорбционное зондирование с применением H_2O в качестве сорбата может служить тестом на микрогетерогенность.

На рис. 6.14 представлены данные о величинах предельной сорбции H_2O для сополимеров различного состава с высокой конверсией ($C \geq 0,8$). Штриховые прямые – линии аддитивной сорбции, т. е. расчетные значения α для каждого состава, полученные в предположении, что величина α пропорциональна суммарной концентрации гидрофильных центров, содержащихся в звеньях M_1 и M_2 сополимера данного состава. Во всех случаях, кроме $M_2 = MMA$, экспериментальные кривые располагаются ниже расчетных (аддитивных) линий, что можно трактовать как признак микроструктурной гомогенизации при переходе от микрогетерогенного гомополимера ТГМ-3 к сополимерам, прогрессивно обогащенным звеньями M_2 , а саму гомогенизацию – как следствие

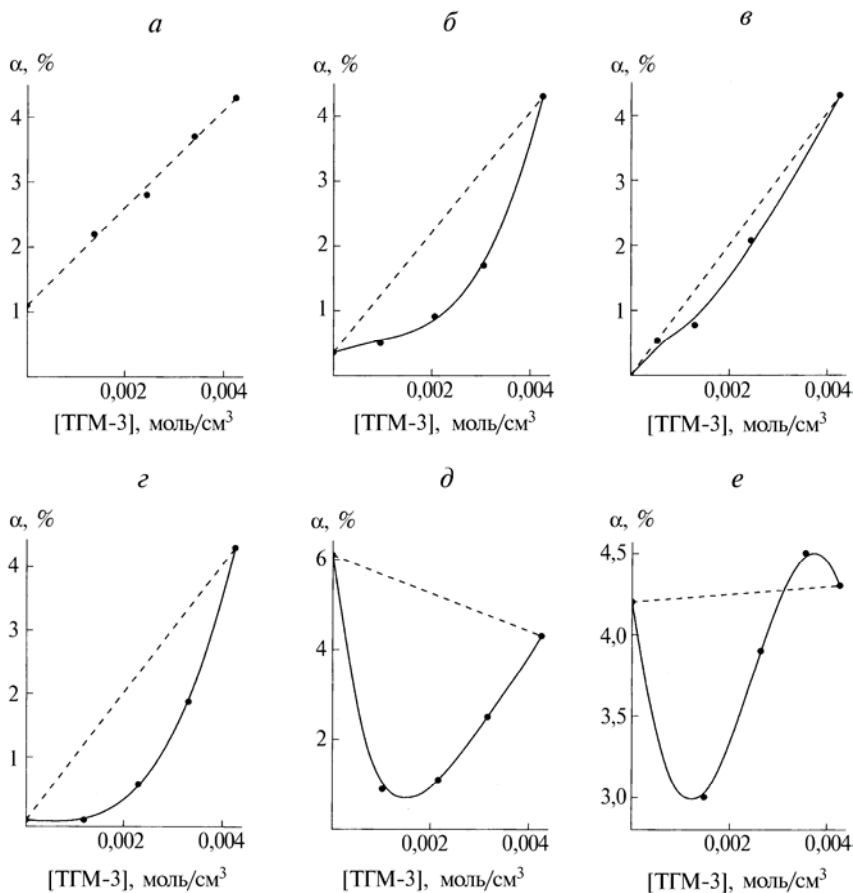


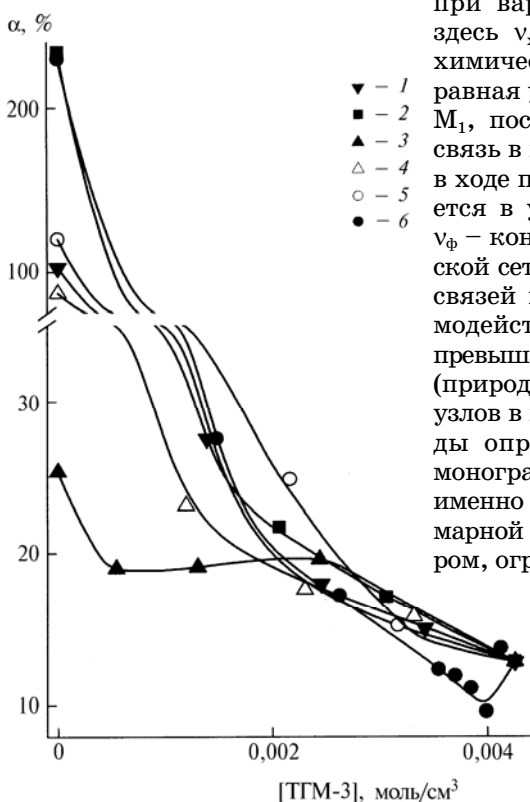
Рис. 6.14. Зависимость предельной сорбции α паров воды при 23 °С от состава сополимеров ТГМ-3–М₂ для М₂ = ММА (а), БМА (б), ДМА (в), стирол (г), БА (д) и ВА (е)

Штриховые прямые – расчет по аддитивности

подавления циклизации. Последнее согласуется с кинетической аргументацией, приведенной выше. Небольшое отклонение в случае М₂ = ВА, наблюдающееся при малом содержании ВА в сополимере, вполне объяснимо: из-за $r_1 = 20 \gg 1$ и $r_2 = 0,05 \ll 1$ при малых [ВА] полимеризация ТГМ-3 протекает практически в режиме гомополимеризации, а ВА полимеризуется лишь на глубоких стадиях превращения, образуя локальные очаги гомополимеризации ВА в структуре гомополимера ТГМ-3, что лишь увеличивает структурную микрогетерогенность.

Наименьшее отклонение от аддитивности в случае $M_2 = \text{ММА}$ (практически полное совпадение эксперимента с расчетной линией) вполне коррелирует с кинетическими данными, согласно которым мономеры с чередующимися и статистически распределенными звеньями в сополимерных цепях по эффективности подавления циклизации располагаются в следующий ряд: стирол > БМА > ММА.

На рис. 6.15 представлены данные для другого сорбата – ацетона, который в отличие от воды обладает выраженным термодинамическим сродством к звеньям как M_2 , так и M_1 (при применении в качестве сорбата воды о каком-то заметном уровне сродства можно говорить лишь для $M_2 = \text{БА}$ и ВА , когда α гомополимеров равны 6 и 4,2 %, соответственно). Действительно, ацетон в случае гомополимеров M_2 имеет величину $25 < \alpha < 230$ % и для гомополимера M_1 $\alpha \approx 13$ %. Применение сорбата такого типа позволяет отслеживать эволюцию суммарной сетки $v_c = v_x + v_\phi$ в сополимерах



при варьировании их состава; здесь v_x – концентрация узлов химической сетки (номинально равная удвоенной концентрации M_1 , поскольку каждая двойная связь в молекуле диметакрилата в ходе полимеризации превращается в узел химической сетки); v_ϕ – концентрация узлов физической сетки, т. е. сетки лабильных связей межмолекулярных взаимодействий с временем жизни, превышающим время наблюдения (природа и свойства физических узлов в полимерах, а также методы определения v_ϕ описаны в монографии [7]). Действительно, именно густота эффективной суммарной сетки v_c служит фактором, ограничивающим величину

Рис. 6.15. Зависимость предельной сорбции α паров ацетона при 23 °С от состава сополимеров ТГМ-3 – M_2 для $M_2 = \text{ММА}$ (1), БМА (2), ДМА (3), стирол (4), БА (5) и ВА (6)

предельной сорбции. Поэтому α и v_c при варьировании состава сополимера изменяются в противоположных направлениях.

Из рис. 6.15 видно, что величина v_c падает монотонно с уменьшением [ТГМ-3] (т. е. с уменьшением v_x) во всех случаях, за исключением ДМА. Немонотонный характер зависимости α от [ТГМ-3] для $M_2 = \text{ДМА}$ подтверждает предположение, сделанное выше на основании кинетических данных, о том, что сополимеры ТГМ-3 с дифильными молекулами ДМА могут иметь необычную микроструктуру, обусловленную мицеллообразованием в ходе сополимеризации. Очевидно, что дифильность, связанная с наличием длинного алкильного заместителя $C_{12}H_{25}$ в случае ДМА, выражена несомненно сильнее, чем при использовании других алкил(мет)акрилатов – БМА и БА с относительно короткими группами C_4H_9 . Резко заниженное значение $\alpha = 25\%$ для гомополимера ДМА (для БА и БМА $\alpha = 120$ и 230%) свидетельствует об относительно высоком значении v_ϕ , что может быть связано с высокой степенью кооперирования центров очень слабых (дисперсионных) межмолекулярных взаимодействий в группах $C_{12}H_{25}$ и, как следствие, с образованием мощных физических узлов кооперативного типа. Для реализации таких узлов требуется высокая степень взаимоориентации взаимодействующих атомных групп $C_{12}H_{25}$ и поэтому можно полагать, что образование химической сетки при сополимеризации с ТГМ-3 будет препятствовать процессу взаимоориентации и таким образом уменьшать величину v_ϕ . По-видимому, именно из-за этого величина $v_c = v_x + v_\phi$ с ростом [ТГМ-3] не увеличивается, как во всех других случаях, а остается практически постоянной в интервале [ТГМ-3] = 0–2,5 моль/л. Не исключено, что в указанном интервале повышение v_x за счет прироста [ТГМ-3] компенсируется уменьшением v_ϕ из-за прогрессирующего затруднения взаимоориентации групп $C_{12}H_{25}$ с увеличением густоты химической сетки.

Резкий рост v_c (падение α) с повышением v_x для всех других сополимеров свидетельствует о ситуации $v_\phi \ll v_x$, возникающей по крайней мере начиная с [ТГМ-3] > 1 моль/л (т. е. номинал $v_x > 2$ моль/л). В противном случае величина $v_c = v_x + v_\phi$ не была бы столь чувствительной функцией [ТГМ-3]. Однако можно предложить и альтернативную версию высокой чувствительности v_c к изменению v_x , базирующуюся на известном эффекте генерации новых физических узлов при образовании сшивок [18]. При этом замораживается подвижность участка полимерной цепи, прилегающей к образуемому химическому узлу, что приводит к резкому увеличению стабильности слабых, реально не функционирующих, физических узлов (с временем жизни, меньшим времени наблюдения) с превращением их в сильные, реально

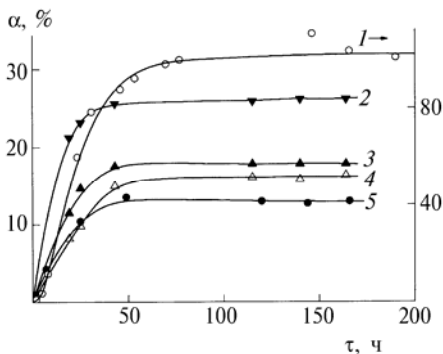


Рис. 6.16. Типичные кинетические кривые сорбции при 23 °С на примере сорбции паров ацетона сополимерами ТГМ-3–ММА в зависимости от молярного соотношения $[M_1] : [M_2] = 0 : 1$ (1), $1 : 3$ (2), $1 : 1$ (3), $3 : 1$ (4) и $1 : 0$ (5)

бенность обусловлена практически раздельной полимеризацией M_1 и M_2 вместо сополимеризации с образованием специфической структуры.

Из данных по кинетике сорбции (типичные кривые представлены на рис. 6.16) очень грубо оценены коэффициенты диффузии D воды и ацетона (высокая погрешность связана с плохим спрямлением кинетических данных в координатах уравнения Фика). Значения D для воды лежат в интервале $2 \cdot 10^{-8}$ – $3 \cdot 10^{-6}$ см²/с, а для ацетона – от $1 \cdot 10^{-8}$ до $5 \cdot 10^{-7}$ см²/с. Выявить зависимость величин D от состава сополимеров и природы M_2 не удалось из-за слишком высокой погрешности измерений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Берлин А. А., Киреева С. М., Сивергин Ю. М. // Рукопись деп. ВИНТИ, деп. № 1650–74.
2. Матвеева Н. Г. Доклад I Всесоюзной конф. по химии и физикохимии полимеризационноспособных олигомеров. Черноголовка. ОИХФ АН СССР. 1977. Т. 2. С. 276.
3. Сивергин Ю. М., Киреева С. М., Грачев А. А., Киселев М. Р. // ДАН СССР. 1980. Т. 254, № 4. С. 931.
4. Берлин А. А., Сухарева Л. А., Кефели Т. Я. и др. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18, № 11. С. 2542.
5. Берлин А. А., Матвеева Н. Г. Успехи химии и физики полимеров. М.: Химия, 1970. С. 252.
6. Берлин А. А., Королев Г. В., Кефели Т. Я., Сивергин Ю. М. Акриловые олигомеры и материалы на их основе. М.: Химия, 1983.
7. Королев Г. В., Могилевич М. М., Голиков И. В. Сетчатые полиакрилаты; микрогетерогенные структуры, физические сетки, деформационно-прочностные свойства. М.: Химия, 1995.
8. Иржак В. И., Королев Г. В., Соловьев М. Е. // Успехи химии. 1997. Т. 66, № 2. С. 179.

9. Регель В. Г., Слуцкер А. И., Томашевский Э. Е. Кинетическая теория прочности твердых тел. М.: Наука, 1974.
10. Бартенев Г. М. Прочность и механизм разрушения полимеров. М.: Химия, 1984.
11. Гуль В. В., Кулезнев В. Н. Структура и механические свойства полимеров. М.: Высшая школа, 1979.
12. Уорд И. Механические свойства твердых полимеров. М.: Химия, 1975.
13. Королев Г. В., Бубнова М. Л., Махонина Л. И., Бакова Г. М. // Деформация и разрушение материалов. 2005. № 12.
14. Глестон С., Лейдлер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей реакций. М.: ГИИЛ, 1948.
15. Королев Г. В., Могилевич М. М., Ильин А. А. Ассоциация жидких органических соединений. М.: Мир, 2002.
16. Королев Г. В., Бойчук И. Н., Ильин А. А., Могилевич М. М. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43, № 4. С. 713.
17. Gons I., Vorenkamp E. I., Challa G. // J. Polym. Sci. 1977. V. 15. P. 3031.
18. Kraus Y. // J. Appl. Polym. Sci. 1963. V. 7, № 4. P. 1257.
19. Katz D., Tobolsky A. V. // J. Polym. Sci. A: General Papers. 1964. V. 2, Iss. 2. P. 1595.
20. Иржак В. И., Розенберг Б. А., Ениколопан Н. С. Сетчатые полимеры. Синтез, структура, свойства. М.: Наука, 1979.
21. Королев Г. В., Бакова Г. М., Бубнова М. Л., Махонина Л. И. // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47, № 7. С. 1086.
22. Dušek K. // Collect. Czech. Chem., Commun. 1993. V. 58, № 8. P. 2245.
23. Matsumoto A. // Adv. Polym. Sci. 1995. V. 123, № 1. P. 41.
24. Рошупкин В. П., Курмаз С. В. // Успехи химии. 2004. Т. 73, № 3. С. 247.
25. Dušek K. // In. Polymer networks: structure and mechanical properties / Ed. A. J. Chomppff, S. Newman. N-Y.-L.: Plenum Press, 1971. P. 245.
26. Королев Г. В., Батурина А. А., Березин М. П., Курмаз С. В. // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46, № 4. С. 656.
27. Королев Г. В., Бубнова М. Л., Махонина Л. И., Бакова Г. М. // Деформация и разрушение материалов. 2005. № 11. С. 2.
28. Березин М. П., Королев Г. В. // Шестая международная конференция по химии и физико-химии олигомеров. Тезисы докладов. Т. 1. Черноголовка, 1997. С. 69.
29. Лагунов В. М., Березин М. П., Королев Г. В. и др. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23, № 12. С. 2747.
30. Korolev G. V., Bubnova M. L. // E-Polymers. 2002. № 30. P. 1.
31. Королев Г. В., Бакова Г. М., Березин М. П. и др. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45, № 1. С. 33.
32. Королев Г. В., Березин М. П., Бакова Г. М., и др. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45, № 1. С. 33.
33. Moloney A. C., Kausch H. H., Stinger H. R. // J. Mater. Sci. 1983. V. 18, № 1. P. 208.
34. Рабинович А. П. Введение в механику армированных полимеров. М.: Наука, 1970.

ТРЕХМЕРНАЯ РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ. ГИПЕРРАЗВЕТВЛЕННЫЕ ПОЛИМЕРЫ

В области трехмерной полимеризации с середины 1990-х гг. стало бурно развиваться новое (несеточное) направление: синтез, исследование свойств и практическое применение гиперразветвленных полимеров (hyperbranched polymers) (ГРП). Ранее считалось безусловным, что полимеризация полифункциональных мономеров (олигомеров) (так называемая трехмерная полимеризация) всегда приводит в конечном счете к образованию только пространственно-сетчатых полимеров. Развитие нового направления* шло, если судить по публикациям, в режиме "взрыва": до 1997 г. – единичные статьи, в течение 1997–1998 гг. их число увеличилось сразу до 100 и в 2002–2005 гг. – более 250 статей и патентов в год. Причина такого исключительного интереса к ГРП – их ценные, зачастую уникальные свойства, обусловленные специфической топологической структурой.

Молекула ГРП представляет собой совокупность прогрессивно разветвляющихся цепей, скомпонованных в трехмерном пространстве самым различным образом: в виде сферы, цилиндра или топологически более сложных образований, состоящих из сфер или цилиндров, соединенных проходными цепями (см. рис. 7.1). Оказалось, что структурные усложнения макромолекул сопровождаются появлением новых необычных свойств полимеров.

Этапом на пути к получению и широкому применению ГРП стал синтез дендромеров – регулярных гиперразветвленных по-

* История открытия и современное состояние исследований ГРП представлены в обзоре [1].

лимеров, цепи которых расходятся симметрично в трехмерном пространстве от точечного или линейного центра симметрии и при этом имеют вид ветвящегося дерева (рис. 7.1). Оказалось, что дендромеры по свойствам коренным образом отличаются от всех известных линейных и пространственно-сетчатых полимеров: они имеют необычно высокий уровень растворимости и термодинамической совместимости и при этом обладают способностью сорбировать низкомолекулярные вещества с сохранением таких ценных свойств последних как фармакологическая активность, фототропность, экстинкция и др. Однако чрезвычайно сложная процедура синтеза и высокая стоимость дендромеров делали их фактически недоступными для практического применения.

ГРП, в отличие от дендромеров, обладают не регулярной, а статистической структурой разветвленных макромолекул, однако сохраняют при этом все замечательные свойства дендромеров. В то же время синтез их значительно проще и стоимость соответственно несоизмеримо ниже. Эти обстоятельства объясняют востребованность ГРП в самых различных областях: от полимерных материалов (конструкционных, лакокрасочных, нанокompозитов и др.) до электроники и микроэлектроники (полупроводники, полимерные плазмоны и др.), химии (наноразмерные реакторы), медицины (фармакологические наноконтейнеры) и экологии (сверхчувствительные анализаторы окружающей среды). Почти все современные полимерные материалы нового поколения либо содержат ГРП в качестве модифицирующих или функциональных добавок, либо же созданы на основе ГРП. Высокая эффективность применения ГРП отражена в огромном числе публикаций и патентов последнего десятилетия (см. обзоры [1–10]).

Далее будут подробно рассмотрены синтез и свойства ГРП, полученных радикальной (со)полимеризацией полинепредельных мономеров (олигомеров) в режимах сильного ветвления полимерных цепей, и наиболее эффективные области применения ГРП различных типов.

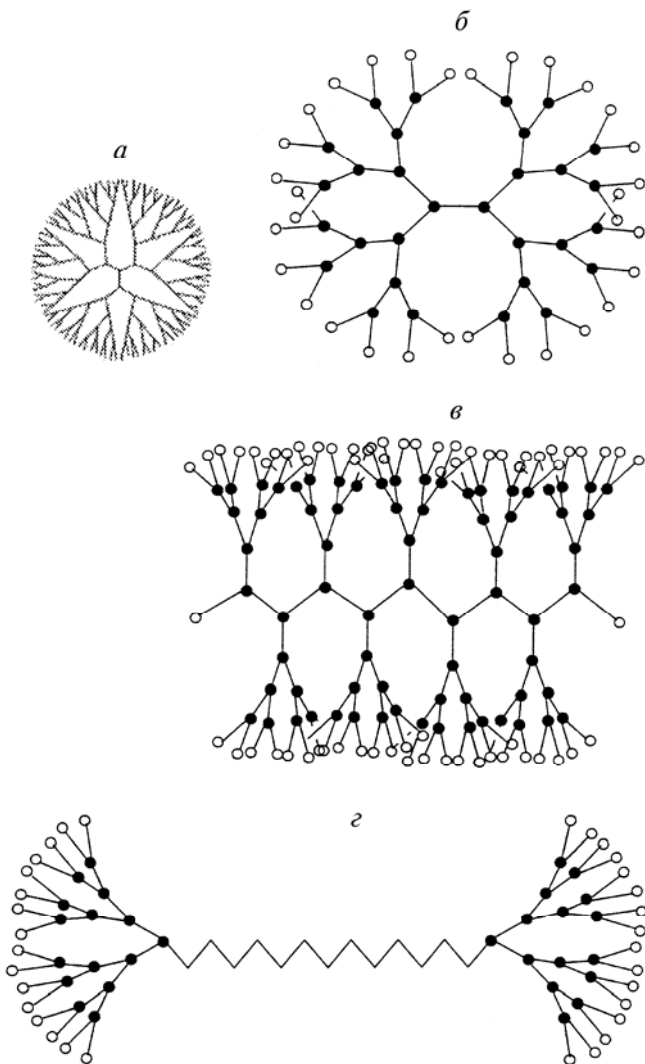


Рис. 7.1. Различные типы макромолекул гиперразветвленных полимеров:
a – макромолекула дендримера; *б* – сферическая макромолекула; *в* – цилиндрическая макромолекула; *г* – две сферические макромолекулы, соединенные проходной цепью (наноструктурированная макромолекула);

○ – функциональная группа; ● – узлы разветвления; —●— межузловые цепи; ●—○ – концевые цепи с идентичными или различными функциональными группами.

Структура макромолекул: *a* – регулярная; *б-г* – статистическая

СИНТЕЗ ГИПЕРРАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ

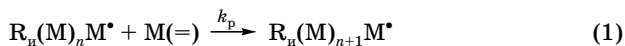
7.1. КЛАССИФИКАЦИЯ РЕАКЦИЙ СИНТЕЗА ГИПЕРРАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ

Проблемы, возникающие при синтезе ГРП с заданными характеристиками (молекулярная масса, степень разветвленности, форма макромолекул), носят различный характер в зависимости от типа выбранной реакции синтеза. Анализ этих проблем приводит к следующей, по-видимому, наиболее рациональной классификации реакций синтеза ГРП, нашедших применение в этой области.

1. Полимеризация по механизму *ступенчатого* полиприсоединения типа поликонденсации.

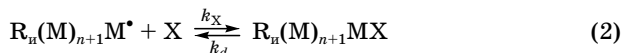
2. Радикальная полимеризация по механизму *цепного* полиприсоединения.

3. Радикальная полимеризация в режиме живых цепей. Это особый случай полиприсоединения, поскольку рост полимерных цепей протекает по тому же самому радикально-цепному механизму, что и в случае обычной радикальной полимеризации:



где R_n – радикал инициатора; $M(=)$ – двойная связь в молекуле исходного мономера; M – звенья полимерной цепи; M^\bullet – концевое звено со свободной валентностью.

Однако существенным отличием от обычной радикальной полимеризации является вырождение цепного полиприсоединения в ступенчатое из-за акта обратимого ингибирования



Этот акт обеспечивает существование режима живых цепей: приросту полимерной цепи по реакции 1 неизбежно предшествует акт гомолитического распада $R_n(M)_{n+1} MX$ (реиницирования 2) с энергией активации, $E_d = 105\text{--}126$ кДж/моль, близкой к энергии активации иницирования, $E_i = 117\text{--}126$ кДж/моль, при использовании в качестве инициаторов типичных органических пероксидов и азодинитрилов. То есть, в отличие от обычной радикальной полимеризации, когда после единичного акта иницирования полимерная цепь вырастает в течение очень короткого промежутка времени, $\tau_{\text{ж}} < 1$ с, от значения $n_0 = 0$ до $n = n_k$ (где

конечная длина цепи $n_k > 10^2 - 10^3$ звеньев ограничивается актом обрыва цепи), в случае живой радикальной полимеризации каждый акт инициирования сопровождается лишь ограниченным приростом полимерной цепи и для последующего полиприсоединения требуется следующий акт реинициирования. Поскольку $E_d \approx E_i$, то цепная по существу реакция роста макромолекул идентична ступенчатой полимеризации типа поликонденсации и время роста полимерных цепей, $\tau_p \geq t_k$, где t_k – полное время протекания полимеризационного процесса; в обычной радикальной полимеризации, где время роста (или время жизни) полимерных цепей $\tau_{ж} < 1 \text{ с} \ll t_k$. Поэтому живую радикальную полимеризацию целесообразно рассматривать как особый случай, имеющий признаки как ступенчатой, так и обычной радикальной полимеризации.

Приведенная выше классификация по принципу "мгновенный" (цепной, $\tau_{ж} \ll t_k$) или медленный (ступенчатый, $\tau_p \geq t_k$) рост полимерных цепей плюс свободно-радикальный или молекулярный характер реакции полиприсоединения, по-видимому, является наиболее целесообразной по следующим соображениям.

1. Побочной реакцией, препятствующей разветвлению цепей, является формирование малых циклов за счет взаимодействия реакционноспособных групп соседствующих цепей или же за счет внутрицепного взаимодействия. Как будет показано ниже, минимизация циклизации в случае ступенчатых и радикально-цепных реакций полиприсоединения достигается принципиально различающимися методами.

2. Максимально возможный выход (C_{lim}) целевого продукта, ГРП, в реакциях синтеза определяется рядом параметров (функциональностью исходных реагентов, соотношением их концентраций и др.) и прогнозируется расчетом по формулам теории гелеобразования (глава 5). В случае ступенчатых реакций полиприсоединения используется широко известная теория Флори – Штокмайера. Совершенно иной подход требуется в случае радикально-цепного полиприсоединения – здесь используется новая теория гелеобразования (глава 5), специально предназначенная для трехмерной радикальной полимеризации.

3. Методы управления реакцией синтеза ГРП в случае ступенчатого и радикально-цепного полиприсоединения также существенно различаются. Управляющими факторами при ступенчатом формировании растущих полимерных цепей служат лишь температура и иногда добавки веществ-катализаторов. В случае же радикально-цепных реакций к этим факторам прибавляется "безинерционное" управление путем внешнего облучения светом или ионизирующей радиацией (фото- или радиационное иници-

рование цепей), а также путем введения добавок специальных веществ-регуляторов (ингибиторов, замедлителей, агентов передачи цепи, катализаторов передачи цепи).

7.2. СИНТЕЗ ГИПЕРРАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ ТРЕХМЕРНОЙ РАДИКАЛЬНОЙ (СО)ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ С РЕГУЛИРОВАНИЕМ ДЛИНЫ ПОЛИМЕРНЫХ ЦЕПЕЙ

Синтез ГРП радикальной полимеризацией занимает особое место, поскольку именно последняя до сих пор сохраняет высокую технологическую значимость. Наиболее продвинутыми в синтезе ГРП радикальной полимеризацией являются группы английских [28–32], немецких [110–113] и японских [79–87] исследователей. Главное достоинство радикальной полимеризации – цепной механизм роста макромолекул – при синтезе ГРП является одновременно и главным препятствием. Действительно, с одной стороны, цепной механизм обеспечивает высокие скорости процесса, хорошую управляемость путем варьирования концентраций добавок инициаторов, ингибиторов и агентов передачи цепи, чрезвычайно хорошую прогнозируемость на основе большого массива констант скоростей элементарных стадий, накопленного к настоящему времени [11–14], и наличия ряда универсальных закономерностей, присущих именно радикальным реакциям [15, 16], с учетом разработки новой теории гелеобразования, специально предназначенной для трехмерной радикальной полимеризации (см. главу 5). Но с другой стороны, именно благодаря цепному механизму в процессах трехмерной радикальной полимеризации чрезвычайно высока тенденция перехода от образования разветвленных продуктов полимеризации (типа растворимых ГРП) к сетчатым (типа микро- и макрогеля), неплавким и нерастворимым. Так, например, критическая конверсия $C_{кр}$ (гель-точка), при которой полимеризационная система переходит в гель, в случае радикальной полимеризации (мет)акриловых мономеров, M_2 , содержащих в молекулах по две двойные связи при обычных скоростях иницирования $W_{и} \approx 10^{-6} - 10^{-8}$ моль/(л · с) настолько сдвинута в область малых конверсий $C \rightarrow 0$, что экспериментально ее удается измерить только с точностью до верхней границы $C_{кр} < 0,01$. Уточнение $C_{кр}$ расчетом по формулам теории гелеобразования приводит к величине $C_{кр} \approx 10^{-4}$ (!). Иными словами, при обычных условиях синтез ГРП из диметакрилатов радикальной полимеризацией возможен только с выходом меньшим 1 % (!). Если же исходным мономером для синтеза ГРП служит еще более полифункциональный, чем M_2 , например M_m (где $m > 2$), то величина $C_{кр}$ еще более уменьшается.

На основе формул теории гелеобразования очевидны два основных направления изменения условий ТРП, приводящих к увеличению $C_{кр}$, а следовательно, и выхода ГРП: это снижение средней функциональности (Φ) исходных мономеров и уменьшение средней длины (\bar{P}) растущих полимерных цепей (в данном случае \bar{P} – число звеньев).

Чтобы уменьшить Φ в случае молекул M_2 необходимо разбавлять M_2 мономером насыщенным (несеткообразующим) мономером M_1 , имеющим в молекуле лишь одну полимеризационноспособную двойную связь. Однако при этом имеется ограничительное условие по составу смеси M_2/M_1 : как только разбавление мономером M_1 достигает такого уровня, что в цепях, состоящих из \bar{P} звеньев содержание M_2 станет ниже 3, коэффициент разветвления в образующемся ГРП станет меньше 2 и дальнейшее разбавление приведет к образованию слабо разветвленных полимеров, не обладающих свойствами ГРП.

На примере смеси мономеров $M_1 + M_2$ типа (мет)акрилатов легко показать, что при обычных $W_n \approx 10^{-7}$ моль/(л · с), величина $\bar{P} \approx 10^4$ звеньев, а $C_{кр} \rightarrow 1$ (и соответственно выход ГРП $\rightarrow 100\%$) при молярном составе смеси $M_2/M_1 \rightarrow 10^{-5}$. Следовательно, если разбавление мономером M_1 довести до такой степени, что выход растворимого продукта полимеризации повысится до 100% , то этот продукт окажется практически неразветвленным (каждая цепь из 10^4 звеньев будет содержать в среднем по 0,1 звену разветвляющего мономера M_2). При уменьшении разбавления до уровня $M_2/M_1 = 3 \cdot 10^{-4}$, обеспечивающего коэффициент разветвления, равный 2, величина $C_{кр}$ снижается до 0,1 (выход ГРП всего 10% !). Но даже если удовлетвориться столь малым выходом, то все равно следует иметь в виду, что образующийся при этом ГРП будет существенно отличаться по топологии от типичных ГРП, синтезированных и широко апробированных в настоящее время. Это топологическое отличие состоит в очень большой длине участков цепей между соседними разветвлениями (так называемых межузловых цепей): в среднем два разветвления на цепь длиной $\bar{P} = 10^4$ звеньев, т. е. длины межузловых цепей будут близки к 10^3 звеньев. Синтез и исследование ГРП с варьируемой длиной межузловых цепей показали [17], что при длине, превышающей несколько десятков звеньев, свойства ГРП сближаются со свойствами обычных линейных полимеров аналогичной молекулярной массы.

Поэтому для успешного решения проблемы синтеза ГРП радикальной полимеризацией подход, основанный на разбавлении полифункциональных мономеров M_m монофункциональными M_1 , используется лишь как дополнительный, а основным служит

разработка способов уменьшения величины полимерных цепей \bar{P} до нескольких звеньев.

Ниже приведены наиболее эффективные подходы такого рода, позволяющие успешно решать проблемы синтеза ГРП радикальной полимеризацией.

7.2.1. РЕГУЛИРОВАНИЕ ДЛИНЫ ЦЕПЕЙ ВАРЬИРОВАНИЕМ СКОРОСТИ ИНИЦИИРОВАНИЯ

Средняя длина полимерных цепей \bar{P} при радикальной полимеризации в соответствии с теорией цепных неразветвленных реакций связана с кинетическими параметрами полимеризационного процесса соотношением [15]

$$\bar{P} = \frac{\text{скорость роста цепей}}{\text{скорость обрыва цепей}} = \frac{k_p[M]}{\sqrt{W_i k_t} + k_{tr}[I] + k_{xi}[X]} \quad (7.1)$$

где k_p , k_{tr} , k_{xi} и k_t – константы скорости роста, передачи, линейного и квадратичного обрыва цепей, соответственно; $[M]$, $[I]$ и $[X]$ – концентрации мономера, агента передачи цепи и ингибитора; W_i – скорость инициирования (в случае вещественных инициаторов $W_i = k_i[I]$, где k_i – константа скорости инициирования, $[I]$ – концентрация инициатора, а в случае фото- или радиационного инициирования $W_i = k'_i[i]$, где $[i]$ – интенсивность радиации).

Очевидно, что в случае ТРП соотношение 7.1 относится только к *первичным цепям*, инициированным данным единичным актом генерации радикала инициатора R_i ($I \xrightarrow{k_i} R_i$). Из (7.1) следует, что \bar{P} уменьшается с ростом W_i . При отсутствии в полимеризационной системе агентов передачи цепи и ингибиторов, это уменьшение следует закону:

$$\bar{P} = \frac{k_p[M]}{\sqrt{W_i k_t}} \quad (7.2)$$

Принимая во внимание, что численные значения k_p , k_t (моль \cdot л $^{-1} \cdot$ с $^{-1}$), k_{tr} (с $^{-1}$) и $[M]$ (моль \cdot л $^{-1} \cdot$ с $^{-1}$) в случае полимеризации виниловых мономеров лежат в пределах $10^2 \leq k_p \leq 10^4$, $10^6 \leq k_t \leq 10^8$, $10^{-5} \leq k_{tr} \leq 10^{-7}$ [11–13, 15], условие успешного синтеза ГРП из мономера M_2 , $\bar{P} \approx 3$, будет выполняться лишь при использовании очень высоких концентраций инициатора, соизмеримых с концентрацией мономера, т. е. $[I] \geq 1$ моль/л вместо обычно используемых $[I] \leq 10^{-2}$ моль/л.

Стократное увеличение $[I]$ порождает ряд дополнительных факторов, не проявляющихся при малых $[I]$ в обычных условиях полимеризации:

1) квадратичный обрыв цепей с участием радикалов R_i^\bullet и отсюда существование предельной скорости полимеризации

$W \leq W_{\text{пр}} = \text{const}$, перестающей возрастать с ростом $W_{\text{и}}$, начиная с некоторого критического значения $W_{\text{и}} \geq (W_{\text{и}})_{\text{кр}}$;

2) передача цепи с участием молекул инициатора;

3) существенное увеличение вклада цепного механизма распада инициатора в случае инициаторов, склонных к цепному распаду.

Очевидно, что синтезируемые в данных условиях ГРП будут неизбежно содержать большое количество фрагментов инициатора как в межузловых (в "core"), так и в концевых цепях (в "shell").

Успешный синтез ГРП таким способом впервые осуществлен группой японских исследователей под руководством Т. Sato [18–22] из мономеров M_2 типа диметакрилатов и дивинилбензолов (в некоторых случаях с разбавлением M_1) в присутствии в качестве инициатора ДАК (с добавкой в некоторых случаях веществ-ингибиторов). Авторы назвали разработанный ими процесс синтеза ГРП радикальной полимеризацией с внедрением фрагментов инициатора (initiation-fragment incorporation radical polymerization).

**Синтез ГРП сополимеризацией дивинилбензола (M_2)
с этилстиролом (M_1), иницированной ДАК (I)
в присутствии бензилоксииминоацетата (X)
в качестве замедлителя* [18]**

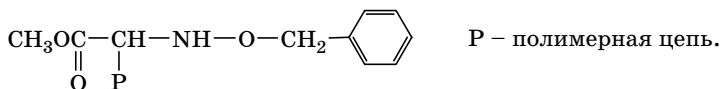
Сополимеризация проводилась в растворе бензола при концентрациях компонентов, указанных в скобках (моль/л) при 70 и 80 °C: M_2 (0,25), M_1 (0,25), X (0,5), I (0,5). Выход сополимера и его молекулярная масса (M_n) возрастали по ходу процесса до момента полного израсходования инициатора, а затем они запределеливались при временах $t \approx 4\tau_1$, где τ_1 – период полураспада инициатора. Величина $\tau_1 = 2\text{--}6$ ч при 70 °C и 2 ч при 80 °C (что соответствует значениям $k_{\text{и}} = 3,2 \cdot 10^{-5}$ и $9,6 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ и $W_{\text{и}} = 1,6 \cdot 10^{-5}$ и $4,8 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$). Предельные выходы составляли 47 % (70 °C) и 48 % (80 °C) при $M_n = 23\,200$ (3,4) и 26 400 (3,4); в скобках приведены параметры полидисперсности M_w/M_n . В момент достижения предельных значений выхода сополимера и M_n суммарное содержание реакционноспособных двойных связей в сополимеризационной системе приближается к нулю. Таким образом, запределеивание происходит не вследствие полного "выго-

* Ингибиторы X принято подразделять на сильные ингибиторы (просто ингибиторы) и слабые ингибиторы (замедлители) [15]. Классификационным признаком при этом служит отношение величины константы скорости линейного обрыва цепи на молекулах X, k_{X} , к константе скорости роста цепи, k_p : в случае $k_{\text{X}}/k_p > 1$ X является ингибитором, а в случае $k_{\text{X}}/k_p \leq 1$ – замедлителем.

рания" инициатора, а из-за полного израсходования двойных связей в M_2 и в M_1 . Авторы не приводят, к сожалению, процедуру определения выхода сополимера и поэтому остается только предполагать, что примерно половину продуктов реакции составляют низкомолекулярные вещества (продукты квадратичной гибели радикалов инициатора $R_i^\bullet + R_i^\bullet = P_i$, продукты взаимодействия $\sim R^\bullet + X \rightarrow P_x$ и др.) Оставлена без авторских комментариев также чрезвычайно интересная закономерность: параметр полидисперсности по ходу сополимеризации при 70 °С возрастает от 1,7 (6) до 3,2–3,5 (46–47), а при 80 °С, наоборот, падает от 5,0 (26) до 3,4 (44–48); в скобках указаны текущие выходы сополимеров.

Доказательство наличия гиперразветвленности структуры сополимеров, а также определение характеристических параметров синтезированных ГРП проведено с применением современного методического комплекса, специально разработанного для этих целей в последнее десятилетие [6, 9, 23]. Этот комплекс включает как методы анализа фрагментов химической структуры макромолекул (ЯМР высокого разрешения на протонах и ^{13}C , химический и элементный анализ определения функциональных групп), так и гель-хроматографию (двух- и трехдетекторную) в сочетании с лазерным светорассеянием под различными углами и с электронной микроскопией. Все это позволяет определять степень разветвления и концентрацию межузловых и концевых цепей, набор функциональных групп в сердцевине и в оболочке макромолекул ГРП, размер макромолекул, гидродинамический радиус R_h и радиус вращения R_g , параметр Марка–Хувинка α в известном соотношении $\eta = KM^\alpha$ (для ГРП $\alpha < 0,5$, в отличие от обычных линейных полимеров, имеющих $\alpha \geq 0,5$). И наконец, проводится специальное сравнительное тестирование (сравнение с линейными аналогами близкой молекулярной массы) растворимости и термодинамической совместимости, которые несоизмеримо выше в случае ГРП.

В результате установлено, что состав сополимера эволюционирует по ходу процесса следующим образом. Содержание фрагментов X в макромолекулах сразу же достигает 13–16 % (мол.) и остается постоянным до самого конца. Их химическая структура выглядит так:



Содержание фрагментов инициатора – метоксикарбонильных групп, возрастает от 28 до 42 % за период t от 2 ч до 18 ч (для $T = 70^\circ\text{C}$), а далее остается неизменным (конечное время – 24 ч). Суммарное

содержание звеньев M_2 и M_1 уменьшается от 59 до 42 % (мол.) в течение промежутка времени от $t = 0$ до $t = 12$ ч, достигая затем постоянного значения. При этом содержание непрореагировавших двойных связей падает от 16 % (мол.) ($t = 2$ ч) до 0 ($t = 12$ ч). Поскольку каждая макромолекула образующегося сополимера ГРП растет непрерывно в ходе полимеризационного процесса (величина M_n растет с увеличением t по закону, близкому к линейному), эволюция состава фиксируется в макромолекулах в виде градиента состава сополимера.

Специфика ГРП, отличающая этот класс макромолекул от обычных линейных полимеров, отчетливо проявляется при сравнительном исследовании полистирола (ПС) и ГРП двумя методами: ГПХ и ГПХ в сочетании с методом мультиуглового светорассеяния (лазерный источник света). Результаты этого исследования, представленные в табл. 7.1, показывают, что начиная с некоторой величины M_n , гидродинамический радиус макромолекул ГРП (R_h) и радиус вращения (R_g) перестают увеличиваться с ростом M_n и эти предельные значения (в нм) $R_h = 10,5$ и $R_g = 13,2$ ниже, чем $R_h = 14,3$ и $R_g = 27,5$ для линейного аналога (ПС). Соответственно, величины M_n и M_w , определенные методом ГПХ, оказываются резко заниженными по сравнению с "истинными" значениями, измеренными комбинацией ГПХ со светорассеянием.

Вискозиметрия (раствор в бензоле, метод истечения с применением вискозиметра Уббелодде, 30 °С) обнаруживает еще одно замечательное свойство, являющееся отличительным признаком ГРП – независимость вязкости (η) от концентрации ГРП в растворе: при увеличении [ГРП] от 2 до 10 г/л величина $\eta = \text{const} = 0,008$ л/г, в то время как вязкость ПС в том же интервале концентраций полимера увеличивается от 0,02 до 0,025 г/л. В вискозиметрических экспериментах образец сравнения, ПС, выбран с $M_n = 30\,000$ и $M_w = 54\,000$ более низким, чем $M_n = 74\,500$ и $M_w = 336\,000$ для ГРП,

Таблица 7.1

Сопоставление данных для ГРП и ПС,
полученных двумя методами

	Метод ГПХ			Комбинация ГПХ со светорассеянием				
	$M_n \cdot 10^{-4}$	$M_w \cdot 10^{-4}$	M_w/M_n	$M_n \cdot 10^{-4}$	$M_w \cdot 10^{-5}$	M_w/M_n	R_g (нм)	R_h (нм)
ГРП-1	1,19	2,38	2,0	3,19	0,74	2,3	5,4	5,1
ГРП-2	1,69	5,41	3,2	7,45	3,36	4,5	13,8	10,6
ГРП-3	2,02	6,07	3,0	7,25	3,36	4,6	13,2	10,5
ГРП-4	2,32	7,89	3,4	7,33	3,41	4,6	13,2	10,5
ПС				12,3	2,96	2,4	27,5	14,3

но при этом величина вязкости ПС вдвое выше, чем для ГРП при любых фиксированных концентрациях полимера в растворе. Используемые как характеристические значения η , экстраполированные к нулевой кривой концентрации полимера, равны 0,008 и 0,018 л/г для ГРП и ПС, соответственно. Поскольку такое различие свойственно всем ГРП, синтезированным и исследованным к настоящему времени, независимо от их химической природы, оно используется в исследовательской практике как простейший экспресс-тест на гиперразветвленность.

Оказалось также, что макромолекулы синтезированных ГРП обладают достаточно высоким уровнем микровязкости, обеспечивающим матричную стабилизацию свободных радикалов, образующихся из X в ходе сополимеризации. Методом ЭПР удалось зарегистрировать азотцентрированные радикалы X^\bullet , имеющие химическую структуру, изображенную на рис. 7.1, концентрация (моль/л) которых непрерывно возрастает от 10^{-6} (70 °C) $\div 2 \cdot 10^{-6}$ (80 °C) в ходе сополимеризации в течение 5 ч до $3,5 \cdot 10^{-6}$ (70 °C) $\div 6,3 \cdot 10^{-6}$ (80 °C). При охлаждении реакционной системы до 20 °C концентрация X^\bullet существенно уменьшается (в ≈ 10 раз), однако не до нулевого значения. Довольно высокая остаточная величина $[X^\bullet] = 3,7 \cdot 10^{-7}$ моль/л при 20 °C свидетельствует об образовании жестких полимерных структур. Эти структуры фиксируют часть X^\bullet в молекулах ГРП, образующихся в ходе сополимеризации, протекающей в условиях достаточно сильного разбавления бензолом – инертным разбавителем, который увеличивает молекулярную подвижность и, следовательно, препятствует фиксации X^\bullet . Поэтому факт стабилизации хотя бы части X^\bullet после прекращения инициирования (при 20 °C инициатор практически прекращает генерировать радикалы) свидетельствует о существовании в макромолекулах ГРП микрообъемов с очень высоким уровнем микровязкости, недоступных для пластифицирующего действия бензола.

Электронная микроскопия (transmission electron microscopy, Hitachi 800, 200 kV) синтезированных ГРП дает изображение в виде плотно упакованных дискретных сферических частиц приблизительно одинакового размера (диаметром 2–3 нм), меньшего, чем R_g и R_h . Попытки авторов увеличить концентрации M_1 , M_2 , X и I в растворе при сохранении выбранного соотношения компонентов $2[M_1] = 2[M_2] = [X] = [I]$ в 1,2–2 раза привели к увеличению выхода ГРП с 47–48 % до 51–59 %, но при этом наблюдалось гелеобразование.

Ниже данные, полученные авторами [18], сопоставлены с теоретическими оценками по соотношениям (7.1) и (7.2). Подставляя известные значения (л · моль⁻¹ · с⁻¹) $k_p = 150$ и $k_t = 10^7$ (практически

неразличимые для 70 и 80 °С) и $W_{\text{и}} = 1,6 \cdot 10^{-5}$ (при 70 °С) и $W_{\text{и}} = 4,8 \cdot 10^{-5}$ моль/(л · с) (при 80 °С) в (7.2) получим $\bar{P} = 6$ (70 °С) и $\bar{P} = 3$ (80 °С) без учета ингибирующего действия добавки X. Для учета X необходимо знать величину k_{X} , которая авторами [18] не приводится. Принимая во внимание, что X – это замедлитель, т. е. $k_{\text{X}} < k_{\text{p}}$ и выбрав максимальное значение $k_{\text{X}} \approx 10^2$ л/(моль · с), получим по формуле (7.2) соответственно уменьшение величин $\bar{P} = 2$ и $\bar{P} = 1$. Если бы эти значения соответствовали действительности, не происходило бы образование ГРП, поскольку для образования ГРП из эквимольной смеси $M_1 + M_2$ необходима величина $\bar{P} > 2$ (только в этом случае коэффициент разветвления будет превышать 1). По-видимому, на самом деле $k_{\text{X}} < 10^2$ л/(моль · с) и реальные значения \bar{P} при 70 и 80 °С лежат в интервалах $2 < \bar{P} \leq 6$ и $2 < \bar{P} \leq 3$. То есть с точки зрения длины полимерной цепочки данные авторов достаточно хорошо согласуются с теорией.

Однако в аспекте критической конверсии гелеобразования ($C_{\text{кр}}$) имеется существенное расхождение с теоретической оценкой по соотношениям, приведенным в главе 5.

Действительно, величина $C_{\text{кр}}$ в данном случае следует теоретическому соотношению

$$C_{\text{кр}} = 0,33 \frac{\sqrt{W_{\text{и}} k_{\text{t}}}}{k_{\text{p}} \Phi_{22}}$$

где $\Phi_{22} = 2[M_2] = 0,5$ моль/л, а величины k_{p} , k_{t} и $W_{\text{и}}$ те же, что и выше. Подставив их численные значения, получим $C_{\text{кр}} < 0,1 \equiv 10\%$ при обеих температурах. Это существенно меньше, чем экспериментальный выход ГРП, равный $\approx 50\%$. Такое большое расхождение эксперимента с теорией, вероятнее всего, указывает на высокую степень циклизации в макромолекулах ГРП, свойственную процессам трехмерной радикальной полимеризации. Известно, что циклизация смещает величину $C_{\text{кр}}$ в область более высоких численных значений. Такое объяснение хорошо согласуется с наблюдавшейся стабилизацией свободных радикалов X^{\bullet} , поскольку циклизация приводит к образованию в сердцевине макромолекул ГРП сшитых микрообластей типа микрогеля.

В других работах [19–21] японских ученых группы Т. Sato описан синтез ГРП аналогичным методом (использование очень высоких скоростей иницирования $W_{\text{и}} \geq 10^{-5}$ моль · л⁻¹ · с⁻¹) с применением в качестве разветвляющих мономеров M_2 дивинилбензола [20], диметакрилата этиленгликоля [19] и дивиниладипината [21].

В настоящее время не представляется возможным оценить перспективу метода Т. Sato в прикладном аспекте, его конку-

рентноспособность, так как из публикаций [18–22] неясно, насколько трудоемкой и сложной является процедура выделения ГРП из 50 %-й смеси сопутствующих продуктов. При этом очевидными недостатками метода являются необходимость проведения синтеза в очень разбавленных растворах и очень большой расход инициатора. Несомненными достоинствами метода являются его универсальность и высокая скорость процесса синтеза. Универсальность заключается в возможности получить этим методом ГРП с любым типом функциональных групп, имеющихся у огромного ассортимента компонентов радикальной сополимеризации M_1 и M_2 . Например, только для одного класса M_1 -мономеров, метакрилатов формулы $CH_2=C(CH_3)COOR$, известны соединения с различными R от R-алкил с широко варьируемой длиной и степенью разветвленности карбоцепочек, до R, содержащих в своей химической структуре атомные группы $-OH$, $-NH_2$, $-HC \begin{array}{c} \diagup \\ O \end{array} CH_2$; плюс еще метакрилаты – носители атомных групп $-C(O)NH_2$ и $-COOH$ (метакриламид и метакриловая кислота).

7.2.2. РЕГУЛИРОВАНИЕ ДЛИНЫ ЦЕПЕЙ АГЕНТАМИ И КАТАЛИЗАТОРАМИ ПЕРЕДАЧИ ЦЕПИ

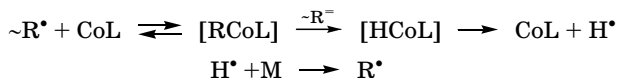
Соотношение (7.1) указывает возможные пути регулирования длины цепей, необходимого для реализации синтеза ГРП радикальной трехмерной полимеризацией. Один из таких путей – увеличение скорости иницирования W_i до очень высоких значений $W_i > 10^{-5}$ моль \cdot л $^{-1} \cdot$ с $^{-1}$, позволяющих снизить длину материальных цепей до значений \bar{P} в несколько единиц звеньев (вместо сотен и тысяч звеньев при обычных скоростях иницирования) успешно реализован группой японских ученых (разд. 7.2.1). Другой путь – интенсификация актов передачи цепи для достижения той же цели – широко использовался группой английских ученых под руководством D. C. Sherrington [28–32]. При этом передача цепи осуществлялась двумя способами. Во-первых, традиционным способом – введением добавок веществ (II), способных реагировать с радикалом-носителем цепи $\sim R^\bullet$ с образованием нового также активного радикала $\sim R^\bullet_x$, иницирующего новую материальную цепь. При этом сами молекулы II погибают и, следовательно, расход II составляет одну молекулу на одну цепь. Из соотношения (7.1) следует, что для осуществления $\bar{P} = 3\text{--}5$ звеньев необходимы величины k_n [II] лишь в 3–5 раз меньше значений k_p [M] (при обычных скоростях иницирования $W_i = 10^{-7}$ моль \cdot л $^{-1} \cdot$ с $^{-1}$, в отсутствие ингибиторов, когда $k_x[X] = 0$). То есть, необходимо либо чтобы $k_n < k_p$, либо чтобы [II] была велика (соизмерима с [M]).

Вариант $k_n > k_p$ для синтеза ГРП очень неудобен. Легко показать*, что расход П в этом случае будет опережать расход М и потребуются непрерывная дозировка П по ходу полимеризационного процесса для поддержания $\bar{P} = \text{const}$. Следовательно, остается вариант применения необычно больших концентраций П или нетрадиционный подход, основанный на использовании явления катализа передачи цепи, открытого нами [33, 34] более двух десятилетий назад и в настоящее время нашедшего широкое применение в мировой науке и практике.

D. C. Sherrington с сотрудниками для синтеза ГРП трехмерной радикальной (со)полимеризацией использовал оба подхода – и традиционный с применением больших концентраций П и катализ передачи цепи (КПЦ).

Явление КПЦ было обнаружено нами на примере полимеризации метилметакрилата в присутствии очень малых (каталитических) добавок соединений типа органических макроциклических комплексов кобальта CoL (порфиринов и фталоцианинов кобальта и кобалоксимов) [33, 34]. Оказалось, что добавки 10^{-6} – 10^{-5} моль/л CoL снижают длину цепей в 10–100 раз (!), что соответствует в данном случае соотношению $k_n \gg k_p$. Но при $k_n \gg k_p$ действие CoL было бы должно быстро исчерпаться уже на самых ранних стадиях полимеризации из-за опережающего расхода CoL по сравнению с М. Однако этого не происходило и CoL действовал на всем протяжении полимеризационного процесса не расходуясь (о чем свидетельствовали измерения M_n полимеров на различных стадиях полимеризационного процесса) и следовательно вел себя как катализатор.

Детальное исследование [35] процесса КПЦ различными методами (ГПХ, ЯМР, ИК- и УФ-спектроскопия и т. д.) позволило установить следующий механизм катализа:



Полиметакрилатная цепочка, $\sim R^\bullet$, с концевой двойной связью типа $\sim\text{CH}_2-\text{C}(\text{COOCH}_3)=\text{CH}_2$, отличающейся от метакрилатной двойной связи, образуется в результате диспропорционирования радикала-носителя цепи $\sim R^\bullet$, акцептированного CoL в виде комплекса $[\text{RCoL}]$, с последующим превращением в гидрид HCoL , чрезвычайно нестабильный, практически мгновенно распадающийся с выделением атомарного водорода и исходного CoL. Об-

* Решение системы дифференциальных уравнений $-d[M]/dt = k_p[M][R^\bullet]$ и $-d[P]/dt = k_n[P][R^\bullet]$ дает $[P] = [P]_0 - (1 - C)^{k_n/k_p}$, где $C = ([M]_0 - [M])/[M]_0$ – конверсия мономера.

разовавшийся H^\bullet , исключительно активен и немедленно генерирует новую цепь $\sim\text{R}^\bullet$.

Дальнейшее развитие области КПП трудными в основном зарубежными исследователями [27] привело к созданию новых более высокоэффективных комплексов CoL и к разработке многочисленных вариантов практического использования самого КПП.

Первым исследователем, экспериментально доказавшим возможность смещения критической конверсии (точки геля) $C_{\text{кр}}$ в область очень высоких значений $C_{\text{кр}} \rightarrow 1$ при сополимеризации дивиниловых мономеров M_2 с моновиниловыми M_1 был А. Matsumoto [36–38]. Он показал, что в условиях интенсивной передачи цепи (в присутствии алкилмеркаптанов в качестве передатчика) в сополимеризационных системах $M_1 + M_2$ (где M_2 – диметакрилаты или дивинилбензол, а M_1 – монометакрилаты или стирол) гелеобразование вообще не наблюдается, если молярное отношение M_1/M_2 превышает 100. Однако этот результат был получен еще до начала бума ГРП и поэтому не получил сразу же должного развития.

Лишь в 2000 г., когда триумфальное шествие ГРП было уже в полном разгаре, D. C. Sherrington с сотр. использовал подход, основанный на подавлении гелеобразования интенсивной передачей цепи, для синтеза еще одного класса ГРП – сополимеров метилметакрилата (M_1) с разветвляющимися мономерами M_m (где $m = 2$ или 3): ди- и три(мет)акрилатами и дивинилбензолом [28–32].

Синтез ГРП сополимеризацией метилметакрилата с ди(мет)акрилатами [28, 31]

Стратегия синтеза заключается в использовании достаточно концентрированных растворов (≈ 40 % об. сомономеров, растворитель – слабополярный толуол), но при очень малом содержании разветвляющего мономера M_2 (1–2 % мол.) с эквимольной добавкой достаточно эффективного передатчика цепи (1-додекантиол, 1–2 % мол., k_{tr} , л · моль⁻¹ · с⁻¹, для метакрилатов ≈ 300 , а для акрилатов ≈ 3500). При этом, используя обычный инициатор ДАК ($\approx 5 \cdot 10^{-2}$ моль/л) при 80 °С ($W_{\text{и}} = 5 \cdot 10^{-2}$ моль · л⁻¹ · с⁻¹), удается получать ГРП с выходом ≈ 90 % ($t = 16$ ч). Выделение ГРП производится осаждением (осадитель – метанол или гептан). Полярность осадителя несколько влияет и на выход переосажденного ГРП и на его молекулярно-массовые характеристики, что указывает на определенную сложность фракционного и химического состава синтезируемого продукта. Увеличение $[M_2]$ или уменьшение $[P]$ в исходной реакционной смеси неизбежно приводит к гелеобразованию.

Таблица 7.2

**Результаты исследования сополимеров ММА
с диакрилатом трипропиленгликоля методами ГПХ-1 и ГПХ-3**

Метод анализа	$[\Pi]$, % (мас.)	$[\text{M}_2]$, % (мас.)	\bar{M}_w	\bar{M}_n	M_w/M_n	g'	α
ГПХ-1	2,0	1,5	18029	6745	2,67	—	—
ГПХ-3	2,0	1,5	21850	11750	1,86	0,59	0,56
ГПХ-1	2,0	3,0	27330	8380	3,16	—	—
ГПХ-3	2,0	3,0	32800	13800	2,36	0,54	0,50

В рамках данной стратегии были синтезированы несколько образцов сополимеров ММА с диакрилатами дибутиленгликоля и трипропиленгликоля, изученных затем методами обычной ГПХ-1 (с рефрактометрическим детектором) и ГПХ-3 с тремя детекторами (лазерный дифференциальный рефрактометр, дифракционный вискозиметр и фотометр для измерения светорассеяния с лазерным источником). Типичные результаты представлены в табл. 7.2.

Из табл. 7.2 видно, что "истинные" молекулярно-массовые характеристики сополимеров, полученные из данных светорассеяния, существенно отличаются от кажущихся, определенных методом ГПХ-1, который базируется на гидродинамических объемах макромолекул. Поскольку с увеличением степени разветвленности макромолекулы уплотняются, происходит раскорреляция гидродинамических объемов с показаниями ГПХ-1 (молекулярные массы занижаются). Это косвенное доказательство гиперразветвленности синтезированных сополимеров. Более прямое доказательство – уменьшение параметра Марка–Хувинка α от значения 0,7, измеренного для контрольного образца линейного ПММА, до 0,50–0,56 для сополимеров, и уменьшение параметра $g' = (R_g)_r / (R_g)_l$ до 0,59 и 0,54 (R_g – радиус вращения, индексы "г" и "л" – гиперразветвленный и линейный). Физический смысл уменьшения α и g' – это увеличение компактности (плотности молекулярной упаковки) макромолекул. Из табл. 7.2 видно, что увеличение содержания разветвляющего мономера M_2 в исходной системе логично коррелирует с уменьшением α и g' .

При использовании в качестве M_2 диметакрилата этиленгликоля стратегия синтеза была откорректирована в сторону увеличения разбавления исходной реакционной системы растворителем (толуол): кроме двукратного применялось и четырехкратное разбавление. Молярное соотношение компонентов при этом было $\text{M}_1:\text{M}_2:\Pi = 100:5:5$, концентрация инициатора – 1 % (мол.) на суммарное содержание двойных связей, температура 80 °С, $t = 5$ ч. Роль инертного растворителя продемонстрирована на примере

Таблица 7.3

Роль разбавления реакционной системы толуолом на примере состава $M_1 : M_2 : \Pi = 100 : 2 : 2$ (суммарный объем $\approx 6 \text{ см}^3$)

Объем толуола, см^3	Консистенция прореагировавшей смеси	Выход сополимера, %	Растворимость сополимера (тест: $0,5 \text{ г/см}^3$)
0	г	—	Нерастворим
5	г	92	Нерастворим
10	вж	92	Нерастворим в ДМСО
15	вж	75	Нерастворим в ДМСО
20	вж	51	Растворим
25	ж	74	Растворим

Примечания: г — гель, вж — вязкая жидкость, ж — подвижная жидкость; тестирующие растворители: ТГФ, хлороформ, дихлорметан, ДМСО.

сополимеризационной системы с низким содержанием разветвляющего мономера M_2 (табл. 7.3).

Из табл. 7.3 видно, что разбавление влияет на выход немонотонно: сначала выход уменьшается, а затем резко возрастает. При этом растворимость в серии выбранных для тестирования растворителей возрастает. Особенно поразителен переход от разбавления 20 к 25 см^3 (от 3,3-кратного к 4,2-кратному): наблюдается какое-то подобие критическому явлению, судя по скачку выхода от 51 до 74 % и резкому изменению консистенции смеси.

Кривые ММР для этой серии опытов, приведенные на фоне контрольной кривой линейного ПММА, указывают на очень сильное расширение ММР с уменьшением содержания разбавителя (от молекулярных масс 10^3 – 10^6 для 25 см^3 толуола до 10^2 – 10^7 для 10 см^3). При этом все кривые полимодальные. При переходе от 20 см^3 разбавителя к 25 см^3 , в отличие от данных табл. 7.2, резкого изменения ММР не наблюдается: обе кривые бимодальны и увеличение разбавления приводит лишь к незначительному сужению ММР.

В другой серии экспериментов с соотношением компонентов $M_1 : M_2 : \Pi = 100 : 15 : Z$ (при \approx пятикратном разбавлении толуолом) была проварьирована величина Z от 4 до 15. В этой серии сделана попытка компенсировать высокое содержание M_2 соответствующим повышением содержания Π . Обнаружено, что при увеличении Z от 4 до 9 имеет место выраженное гелеобразование, затем при $Z = 10$ образуется вязкая жидкость с частичками геля, далее при $Z = 11$ подвижная жидкость с частичками геля и, наконец, начиная с $Z = 12$ образуется прозрачная подвижная жидкость. Выход сополимеров при возрастании Z от 12 до 15 па-

дает от 86 до 61 %, сополимеры растворимы в выбранном для тестирования ряду растворителей (см. примечание к табл. 7.3), кроме ДМСО. ММР сополимеров очень широкое, полимодалное.

В результате в качестве оптимального варианта синтеза ГРП выбран следующий: соотношение компонентов $M_1 : M_2 : \Pi = 100 : 5 : 5$, разбавление смеси компонентов инертным растворителем в 2–4 раза. Изменение состава сополимера в ходе сополимеризации на различных стадиях процесса, определявшееся методами ЯМР и химического анализа представлено в табл. 7.4.

Дополнительную информацию о рассмотренном выше процессе синтеза ГРП можно получить, проанализировав полученные авторами результаты в рамках общей теории цепных рекций (соотношение 7.1) и теории гелеобразования (глава 5), используя соотношения:

$$\bar{P} = \frac{k_p[M_1 + M_2]}{\sqrt{W_{\Pi}k_t + k_{\Pi}[\Pi]}} = \frac{k_p[M_1]}{k_{\Pi}[\Pi]} \quad \text{и} \quad C_{\text{кр}} = 0,5 \frac{k_p[\Pi]}{k_p\Phi_{22}(0)} = \frac{0,5k_{\Pi}[\Pi]}{k_p2[M_2]}$$

с учетом $\sqrt{W_{\Pi}k_t} \ll k_{\Pi}[\Pi]$ и $[M_2] \ll [M_1]$.

Для метакрилатов $k_p = 500$, $k_{\Pi} = 300$ л/(моль · с) при 80 °С, используя базовое соотношение авторов $M_1 : M_2 : \Pi = 100 : 5 : 5$, получим: $\bar{P} = \frac{500 \cdot 100}{300 \cdot 5} = 30$ звеньев, $C_{\text{кр}} = \frac{0,5 \cdot 300}{2 \cdot 500} = 0,15$ при любых разбавлениях, поскольку молярное соотношение компонентов сохранялось авторами постоянным.

Из оценки $\bar{P} = 30$ звеньев следует, что топологическая структура синтезированного сополимера резко отличается от стандартной топологии типичных ГРП, синтезируемых методами ступенчатой

Таблица 7.4

Состав сополимера на различных стадиях сополимеризации для системы $M_1 : M_2 : \Pi = 100 : 5 : 5$

Время, ч	Суммарное содержание звеньев M_2 , % (мол.)	M_2^-/M_2 – доля звеньев M_2 , имеющих подвешенные двойные связи, % (мол.)	Время, ч	Суммарное содержание звеньев M_2 , % (мол.)	M_2^-/M_2 – доля звеньев M_2 , имеющих подвешенные двойные связи, % (мол.)
0,5	7,8	87	3	4,3	43
1	6,7	72	4	3,1	32
2	4,2	63	5	2,8	24

Примечание. Содержание фрагментов Π в сополимере 9,8 % (мас.) совпадает с расчетным (10,0 % мас.).

полимеризации, свойства которых хорошо изучены и оказались востребованными в прикладном аспекте. В типичных ГРП межузловые и концевые цепи достаточно короткие, обычно их длина не превышает 10–20 межатомных связей. При $P = 30$ звеньев и молярном соотношении $M_1/M_2 = 100 : 5$ на 30 звеньев приходится всего $\approx 1,5$ звена разветвляющего мономера M_2 , вместо 3, необходимых для обеспечения коэффициента разветвления равного 2. Следовательно, образуется чрезвычайно слабо разветвленный полимер с очень длинными межузловыми и концевыми цепями. Судя по данным работы [17], в которой специально исследована зависимость свойств ГРП от длины межузловых и концевых цепей, чем длиннее цепи, тем слабее выражены отличительные свойства ГРП и тем ближе эти свойства к свойствам линейных аналогов. Следует особо отметить, что авторы [28, 31] приводят убедительные доказательства гиперразветвленности синтезированных продуктов лишь в одном случае (табл. 7.4), для которого даны неполные сведения об условиях синтеза. Из оценки $C_{кр} = 15 \%$ следует, что полученные авторами высокие (значительно выше $C_{кр}$) выходы сополимера являются следствием большого вклада циклизации, сдвигающей величину $C_{кр}$ в сторону высоких конверсий.

Таким образом, дополнительная информация, полученная путем сопоставления рассматриваемых экспериментальных данных с соответствующими теоретическими соотношениями, дает повод предполагать, что синтезируемые предлагаемым методом ГРП обладают нестандартной топологией (удлиненные цепи, высокий вклад циклизированных фрагментов).

Синтез ГРП сополимеризацией метилметакрилата с различными разветвляющими сомономерами в присутствии агентов передачи цепи различного типа [29, 30, 32]

При молярном соотношении компонентов $M_1 : M_2 : П = 100 : 1,7 : 1$ в 40 %-м толуоле при 80 °С для M_1 – метилметакрилат, M_2 – диакрилат трипропиленгликоля, П – додецилмеркаптан синтезированы ГРП и исследованы их свойства. Для сравнения обычный агент передачи цепи, додецилмеркаптан, был заменен на катализатор передачи цепи, бис(бордифтордиметилглиоксимат) кобальта (II) (сокращенно CoBF), концентрация которого варьировалась, и проведен синтез ГРП при тех же условиях, с последующим изучением свойств. В качестве инициатора I был выбран ДАК, $3 \cdot 10^{-2}$ моль/л (при 80 °С $k_i = 8 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$, $W_i = 2,4 \cdot 10^{-6} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$).

Кинетика сополимеризации описывается линейной зависимостью до конверсии $C = 50 \%$ ($t = 1 \text{ ч}$), а затем выпуклой кривой с непрерывно уменьшающимся наклоном (с затухающей скоростью)

Таблица 7.5

**Конверсия (С, %), состав сополимера и его свойства
на различных стадиях сополимеризации**

t , ч	C , %	M_2 , % (мас.)	T_g , °C	α
0,5	24,2	5,2	96,8	0,60
1,0	50,6	5,5	77,4	0,55
2,0	69,5	5,0	80,6	0,50
4,0	81,1	5,3	96,9	0,47
6,0	87,0	5,4	95,6	0,45

Примечание. Содержание звеньев M_2 определялось методом ПМР, T_g – методом сканирующей калориметрии, α – методом ГПХ-3. Для контрольного образца ПММА (неразветвленного аналога) $\alpha = 0,7$, $T_g = 100$ °C.

до $C \geq 85$ % ($t = 6$ ч). На разных стадиях превращения определялся также состав сополимера (количество звеньев M_2) и его температура стеклования T_g (табл. 7.5).

Методом ГПХ-3 измерены ММР сополимеров, фигурирующих в табл. 7.5, и установлено, что унимодальное и достаточно узкое (молекулярные массы лежат в интервале $10^{3,5}$ – $10^{4,5}$, максимум при $10^{4,2}$) ММР с ростом t расширяется и становится бимодальным (с максимумами при $10^{4,4}$ и $10^{4,8}$). Этот сополимер был фракционирован и изучены свойства его отдельных фракций с различной величиной M_w (соответственно фракции I, II, III, IV, V и VI, табл. 7.6).

Рассмотренные выше результаты исследования свойств сополимеров достаточно убедительно свидетельствуют в пользу их гиперразветвленности: величины α и g' существенно меньше, чем у неразветвленных аналогов (линейных ПММА), рост молекулярных

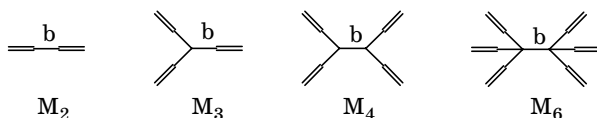
Таблица 7.6

**Свойства отдельных фракций сополимера,
выделенного на глубоких стадиях сополимеризации (при $C = 87$ %)**

Фракция	$M_w \cdot 10^3$	Содержание фрагментов M_2		α	g'
		% (мас.)	число звеньев M_2 в макромолекуле		
I	7	4,5	≈ 2	0,70	0,98
II	25	4,7	≈ 6	0,68	0,90
III	75	5,7	15	0,55	0,75
IV	250	6,0	50	0,53	0,55
V	450	6,0	90	0,37	0,50
VI	1100	–	–	0,33	0,35

масс макромолекул по ходу сополимеризации, рост числа звеньев M_2 на макромолекулу, адекватный росту степени разветвленности, так как именно M_2 служат разветвляющими агентами.

В работах [29, 30] рассмотрено влияние очень важных факторов: функциональности (m) разветвляющего мономера (M_m), длины и гибкости молекул M_m между концевыми функциональными группами (двойными связями). Этот фрагмент в схематическом изображении молекул M_m обозначен буквой "b". Варьирование m проводилось в следующем ряду ди-, три-, тетра- и гексаакрилатов: трипропиленгликольдиакрилат (M_2), триметиллолпропантриакрилат (M_3), пентаэритриттетраакрилат (M_4) и дипентаэритритгексаакрилат (M_6), схематически представленным следующим образом:



В качестве ряда объектов с варьируемым фрагментом "b" были выбраны пять полиэтиленгликольметакрилатов с различной длиной полиэтиленгликолевой цепочки: моно-, ди-, три-, тетраэтиленгликоль диметакрилатат и диметакрилат на основе полиэтиленгликоля PEG-400 с числом полиоксиэтиленовых звеньев, значительно превышающим 4.

С целью установления роли химической природы двойной связи в M_2 изучены еще два объекта: этиленгликольдиакрилат и дивинилбензол с очень короткими и жесткими фрагментами "b". В совокупности с первым членом предыдущего ряда, этиленгликольдиметакрилатом, получается довольно представительный набор из трех объектов с варьируемой химической природой двойной связи в молекулах, достаточно однотипных по "b".

В качестве основного (неразветвляющего) сомономера был выбран MMA и сополимеризация проводилась при одних и тех же условиях при 80 °C в толуольном растворе (при двухкратном или трехкратном разбавлении) в присутствии ДАК (I) в качестве инициатора и додецилмеркаптана (II) в качестве агента передачи цепи.

Результаты, касающиеся влияния функциональности (m) молекул M_m , суммированы в табл. 7.7.

Из табл. 7.7 следует, что молекулярная масса сополимеров возрастает в общем случае с ростом концентрации акрилатных групп [A] (потенциальных центров разветвления) в исходной сополимеризационной системе. При фиксированной величине [A] (ряды объектов 1, 5–7; 3, 8; 4, 9) можно судить о роли функциональности: при [A] = 1 % (мол.) увеличение m от 2 до 6 (объекты 1, 5–7)

Таблица 7.7

**Влияние функциональности m разветвляющего
сомомера M_n на свойства сополимеров ММА– M_n**

№	m	$[M_n],$ % (мол.)	$[A],$ % (мол.)	$C(M_1),$ %	ГПХ-1			ГПХ-3			α	$T_g, ^\circ\text{C}$
					$M_n \cdot 10^{-3}$	$M_w \cdot 10^{-3}$	M_w/M_n	$M_n \cdot 10^{-3}$	$M_w \cdot 10^{-3}$	M_w/M_n		
1	2	0,50	1,0	88,0	6,74	18,0	2,67	11,7	21,8	1,86	0,56	80,5
2	3	0,50	1,5	88,0	7,18	26,5	3,89	11,2	28,3	2,53	0,48	104,3
3	4	0,50	2,0	88,0	9,07	65,5	7,22	26,3	142,5	5,42	0,40	109,4
4	6	0,50	3,0	82,0	9,48	200	21,1	6,02	684	11,3	0,26	111,8
5	3	0,33	1,0	85,0	7,17	22,1	3,08	11,7	28,2	2,41	0,50	73,8
6	4	0,25	1,0	88,0	7,12	21,7	3,04	13,8	32,1	2,33	0,51	78,9
7	6	0,17	1,0	86,0	7,27	22,1	3,05	8,67	35,4	4,08	0,36	81,6
8	2	1,00	2,0	91,0	8,38	27,3	3,26	13,8	32,8	2,38	0,50	75,4
9	2	1,50	3,0	89,0	8,40	46,0	5,48	12,7	68,4	5,39	0,44	71,9
10	2	2,00	4,0	89,0	9,53	103	10,84	6,07	92,4	15,2	0,40	83,5

Пр и м е ч а н и я. 1. Соплимеры синтезированы при 80 °С в толуоле (разбавление ≈ 2 раза) в присутствии $3 \cdot 10^{-2}$ моль/л I и $5 \cdot 10^{-2}$ моль/л II, при $[M_1] = 5$ моль/л. 2. $[A]$ – концентрация акрилатных двойных связей, $C(M_1)$ – конверсия мономера M_1 . 3. Параметр уравнения Марка–Хувинка α для неразветвленного аналога ПММА равен 0,72. 4. Величина T_g определялась методом сканирующей калориметрии.

приводит к увеличению M_w (ГПХ-3) от $22 \cdot 10^3$ до $35 \cdot 10^3$; при $[A] = 2\%$ (мол.) (объекты 3 и 8) влияние m еще сильнее: M_w (ГПХ-3) возрастает от $33 \cdot 10^3$ до $142 \cdot 10^3$ при увеличении m от 2 до 4; при $[A] = 3\%$ (мол.) подобное возрастание происходит от $68 \cdot 10^3$ до $684 \cdot 10^3$ (!) при росте m от 2 до 6. При этом корреляция M_n с m нечеткая, особенно это касается величин M_n для объектов 4, 7 и 10, резко выпадающих в сторону низких величин, что, к сожалению, никак авторами не комментируется.

Величина T_g либо слабо зависит от $[A]$ (при малых $m = 2$ объекты 1, 9–10), либо (при $m > 2$) заметно возрастает с ростом $[A]$ (объекты 5 и 2; 6 и 3; 7 и 4). При фиксированных $[A]$ (объекты 1, 5–7; 3 и 8; 4 и 9) T_g либо слабо зависит от m (при малых $[A] = 1\%$ мол, объекты 1, 5–7), либо же (при $[A] > 1\%$ мол., объекты 3 и 8; 4 и 9) растет с увеличением m .

Наиболее важный параметр α , степень уменьшения которого по сравнению с $\alpha = 0,72$ (для неразветвленного ПММА-аналога) характеризует гиперразветвленность (как это полагают сейчас практически все исследователи, работающие в области ГРП), имеет наилучшее численное значение $\alpha = 0,26$ в случае объекта 4,

имеющего высокие показатели и m , и $[A]$: 6 и 3. При фиксированных m ($m = 2$, объекты 1, 8–10; $m = 3$, объекты 2, 5; $m = 4$, объекты 3 и 6; $m = 6$, объекты 4, 7) во всех случаях наблюдается улучшение (уменьшение α с ростом $[A]$). При фиксированных $[A]$ (см. соответствующие наборы объектов в табл. 7.7) параметр α уменьшается (гиперразветвленность выражается отчетливее) с ростом функциональности разветвляющих сомономеров M_m . Количественная зависимость в координатах " $\alpha - [A]$ " для каждого из фиксированных значений m , полученная авторами непосредственно по показаниям вискозиметрического детектора установки ГПХ-3, приведена на рис. 7.2.

Чрезвычайно низкая степень разветвленности рассмотренных выше сополимеров и вместе с тем прямой положительный тест на гиперразветвленность по параметру Марка–Хувинка и еще ряд косвенных положительных тестов дают повод для поиска дополнительных скрытых факторов разветвления, эффективно функционирующих в ходе сополимеризации при данных условиях. Таким фактором может служить локальная механо-химическая деструкция межузловых цепей макромолекул в микрообластях с сильно изреженной сетчатой структурой под действием набухания. Такой механизм деструкции с образованием свободных радикалов был открыт более 50 лет назад как явление ω -полимеризации [15, с. 181; 39] и до настоящего времени используется для синтеза так называемых ω -полимеров, имеющих практическое значение (например, ω -поливинилпирролидон, используемый в области виноделия). Более подробно эта версия изложена в следующем разделе.

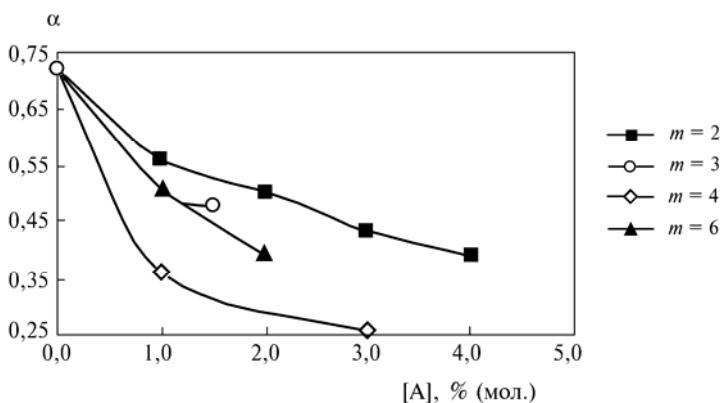


Рис. 7.2. Влияние функциональности m разветвляющих сомономеров M_m на вид зависимости $\alpha = f([A])$

Рассмотрим далее данные по варьированию длины и гибкости блока "b" и химической природы двойных связей в молекулах M_2 при сополимеризации с метилметакрилатом M_1 [32]. Систематический набор объектов исследования был указан выше. Обозначим диметакрилаты с 1, 2, 3, 4 и p этиленгликолевыми звеньями в цепочке "b" как M_2-1 , M_2-2 , M_2-3 , M_2-4 и M_2-p (здесь $p > 4$ соответствует длине цепочки в полиэтиленгликоле PEG-400, на основе которого синтезирован M_2-p). Диакрилат этиленгликоля обозначим через M_2-1A и дивинилбензол как M_2-B . Ряд M_2-1 , ... M_2-p предназначен для установления роли длины и гибкости "b", а ряд M_2-1 , M_2-1A , M_2-B – для выяснения влияния химической природы двойных связей.

Результаты исследования первого ряда объектов представлены в табл. 7.8. Определение ММР-характеристик проводилось методом ГПХ-2 (два детектора: рефрактометрический и мультиугловое светорассеяние с лазерным источником 680 нм). Серусодержащие фрагменты (S) агента передачи цепи определялись элементным анализом. В качестве тестирующих растворителей применялись толуол, тетрагидрофуран, $CHCl_3$, дихлорметан (ДХМ) и диметилсульфоксид (ДМСО). Условия сополимеризации: $T = 80^\circ C$ ($t = 5$ ч), в растворе толуола (четырёхкратное разбавление), молярное соотношение компонентов $M_1 : M_2 : \Pi = 100 : 12 : 12$, $[\Pi] = 2 \cdot 10^{-2}$ моль/л ($W_{\text{и}} = 1,6 \cdot 10^{-6}$ моль \cdot л $^{-1}$ \cdot с $^{-1}$).

Таблица 7.8

Влияние длины олигомерных цепочек молекул M_2 на процесс сополимеризации с ММА и свойства сополимеров

Образец	M_2	Выход, %	[S], %	$M_n \cdot 10^{-3}$	$M_w \cdot 10^{-3}$	M_w/M_n	Растворимость (0,5 г/см 3)
ПММА	0		–	52,3	115	2,20	Растворим во всех растворителях
ПММА-1	0	70	–	27,9	37,8	1,35	То же
ПММА-2	0	70	–	11,2	17,7	1,58	"
ГРП-1	M_2-1	67	2,3	21,9	58,2	2,65	"
ГРП-2	M_2-2	62	2,4	6,57	18,2	2,76	Не растворим в ДМСО и ДХМ
ГРП-3	M_2-3	65	2,5	5,87	20,2	3,44	Не растворим в ДМСО
ГРП-4	M_2-4	61	2,2	6,60	98,4	10,4	То же
ГРП-p	M_2-p	62	2,6				Не растворим ни в одном растворителе

Примечания. ПММА – коммерческий образец, Aldrich Chem. Co; ПММА-1 – синтезирован в тех же условиях, что и ГРП, без добавки M_2 и Π ; ПММА-2 – синтезирован в тех же условиях, что и ГРП, с добавкой $[\Pi] = 2 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

Контрольные образцы неразветвленных ПММА используем вначале для сопоставления их M_n с теоретической величиной \bar{P} (кроме первого коммерческого образца, для которого неизвестны условия полимеризации):

$$\bar{P} = \frac{k_p[M]}{\sqrt{W_n k_t + k_{\Pi}[\Pi]}}$$

Для ПММА-1 $[M] = 2$ моль/л, $k_p = 500$ л/(моль · с), $[\Pi] = 0$, $W_n = 1,6 \cdot 10^{-6}$ моль/(л · с), $k_t = 10^7$ л/(моль · с) и, следовательно, $\bar{P} = 250$ звеньев; в пересчете на M_n получится $M_n = 2,5 \cdot 10^4$ (очень хорошее согласие с экспериментальным значением $M_n = 2,8 \cdot 10^4$). Для ПММА-2 $[\Pi] = 2$ моль/л, $k_{\Pi} = 300$ л/(моль · с) и, следовательно, $\bar{P} = 100$ или $M_n = 10^4$ (отличное согласие с экспериментальным $M_n = 1,12 \cdot 10^4$). Таким образом, данная полимеризационная система работает в полном согласии с теорией.

Для разветвленного образца ГРП-1 теоретическая длина первичной полимерной цепочки $\bar{P} = 13$ ($[\Pi] = 0,25$ моль/л), величина M_n первичной полимерной цепочки ≈ 1300 . Сравнивая с $M_n = 2,2 \cdot 10^4$ для ГРП-1 из табл. 7.8, получим, что синтезированная макромолекула включает ≈ 17 первичных цепочек, в каждой из которых содержится по 1,6 M_2 -звеньев, являющихся центрами разветвления (состав сополимера принимаем равным составу исходной смеси $M_1 : M_2$, поскольку из-за идентичности метакрильных двойных связей в M_1 и M_2 величины обеих констант сополимеризации, r_1 и r_2 , по-видимому, близки к 1). Таким образом, макромолекула ГРП-1 должна содержать ≈ 28 разветвлений.

С позиций теории гелеобразования $\left(C_{кр} = \frac{0,5k_{\Pi}[\Pi]}{k_p\Phi_{22}(0)} = 15\% \right)$, расхо-

ждение расчетной величины $C_{кр} = 15\%$ с экспериментальной $C_{кр} \geq 67\%$, свидетельствует о высокой степени циклизации макромолекул ГРП-1. И эти макромолекулы растворимы в растворителях, выбранных в качестве тестирующих (табл. 7.8).

Методом элементного анализа и ПМР (400 МГц) исследован состав макромолекул всего ряда ГРП. Количественных данных не приводится, а на качественном уровне утверждается, что все макромолекулы состоят из одних и тех же атомных групп, включая центры разветвления, все содержат подвешенные метакрильные группы, атомы S и фрагменты $C_{12}H_{25}$ агента передачи цепи додецилмеркаптана. В общем, никаких качественных отличий. Версия, изложенная в следующем разделе, вносит определенную ясность в парадоксальные результаты, представленные в табл. 7.8.

Далее обратимся к результатам исследования процесса синтеза ГРП в присутствии разветвляющих сомономеров M_2 , различающихся природой двойных связей. Сравнивались диметакрилаты (M_2 -1), диакрилаты (M_2 -1A) и дивинилбензол (M_2 -B) при сополимеризации с метилметакрилатом (M_1), различающиеся набором констант сополимеризации r_1 и r_2 : $r_1 = r_2 = 1$ для M_2 -1; $r_1 = 2$, $r_2 = 0,5$ для M_2 -1A и $r_1 = r_2 = 0,5$ для M_2 -B. Условия сополимеризации одни и те же: 80 °С в растворе толуола (четырежды разбавление), инициатор – ДАК, $[I] = 2 \cdot 10^{-2}$ моль/л ($W_i = 1,6 \cdot 10^{-6}$ моль \cdot л $^{-1} \cdot$ с $^{-1}$), П – додецилмеркаптан (k_n , моль \cdot л $^{-1} \cdot$ с $^{-1}$: ≈ 300 для M_2 -1, ≈ 3500 для M_2 -1A и ≈ 2250 для M_2 -B), время полимеризации $t = 5$ ч (≈ 2 периода полураспада инициатора). К сожалению, схемы исследования каждого из трех M_2 несколько отличались друг от друга и поэтому сравнение представляется возможным лишь в ограниченном интервале составов исходных смесей. Основные результаты, пригодные для сравнения, представлены в табл. 7.9. Сравнение составов исходных смесей $M_1 : M_2 : П$, обеспечивающих отсутствие гелеобразования в ходе сополимеризации, приведено в табл. 7.8.

Таблица 7.9

Сополимеризация ММА (M_1) с диметакрилатом этиленгликоля (M_2) при 80 °С

Молярное соотношение $M_1/M_2/П$	Выход, %	Консистенция конечной сополимеризационной системы	Растворимость (0,5 г/см 3)	Содержание серы, %	
				ожидаемое	найденное
100/15/15	61	тж	Растворим	3,1	2,4
100/15/14	88	тж	То же	2,9	2,0
100/15/13	83	тж	"	2,7	2,0
100/15/12	86	тж	"	2,5	1,9
100/15/11	73	тж + г	"	2,4	1,7
100/15/10	83	вж + г	"	2,2	1,4
100/15/9	80	г	Не растворим	2,0	1,6
100/15/8	88	г	То же	1,8	1,9
100/15/7	77	г	"	1,6	1,8
100/15/6	86	г	"	1,4	1,7
100/15/5	74	г	"	1,2	1,2
100/15/4	88	г	"	1,0	0,5

Пр и м е ч а н и я. Раствор толуола (четырежды разбавление) в присутствии $2 \cdot 10^{-2}$ моль/л ДАК ($W_i = 1,6 \cdot 10^{-6}$ моль \cdot л $^{-1} \cdot$ с $^{-1}$) и различных концентраций додецилмеркаптана (П); г – гель, тж – текучая жидкость, вж – вязкая жидкость; тестирующие растворители: толуол, тетрагидрофуран, хлороформ, дихлорметан и диметилсульфоксид (ДМСО). Все сополимеры нерастворимы в ДМСО. Время сополимеризации $t = 5$ ч.

Таблица 7.10

**Сополимеризация ММА (M_1) с диакрилатом этиленгликоля (M_2)
при 80 °С**

Молярное соотношение $M_1/M_2/\Pi$	Вы- ход, %	Консистен- ция конечной сополиме- ризацион- ной системы	Растворимость (0,5 г/см ³)	$M_n \cdot 10^{-3}$	$M_w \cdot 10^{-3}$	M_w/M_n	Содержание фрагментов Π , %	
							ожида- емое	най- денное
100/15/15	60	вж	Растворим	5,28	15,5	2,94	29,0	17,0
100/15/14	62	вж	То же	6,14	21,9	3,57	27,0	18,5
100/15/13	61	вж	"	7,84	44,5	5,68	25,0	14,0
100/15/12	71	вж	"	7,14	59,3	8,30	22,8	17,0
100/15/11	68	вж	"	8,14	87,4	10,7	21,0	6,8
100/15/10	84	вж	"	5,03	159,7	31,7	19,7	16,7
100/15/9	78	вж	"	6,83	206,3	30,2	17,1	13,8
100/15/8	72	вж	"	6,02	133,8	22,2	15,6	11,6
100/15/7	70	г	Не растворим				13,6	8,5
100/15/6	74	вж	Растворим	15,8	3774	238,2	12,7	5,8
100/15/5	77	г	Не растворим				9,4	9,8

Примечания. Те же, что и к табл. 7.9. Содержание фрагментов Π определено элементным анализом, % S.

Из данных, представленных в табл. 7.9–7.11, следует, что при определенном соотношении исходных компонентов гелеобразование в сополимеризационной системе не имеет места. И это соотношение варьирует в зависимости от природы двойной связи в M_2 . Во всех случаях при увеличении содержания M_2 необходимо соответственно увеличивать содержание Π в исходной смеси. Как правило, при эквимольных соотношениях M_2 и Π гелеобразование не наблюдается. Очевидно, что наибольший интерес представляют системы с высоким содержанием M_2 , поскольку именно в этом случае образуются высокоразветвленные сополимеры. По данным табл. 7.11, наивысшему содержанию M_2 соответствуют смеси $M_1 : M_2 : \Pi = 100 : 15 : Z$, где Z – содержание Π , необходимое для подавления гелеобразования при сополимеризации. В данном случае величина Z будет одним из характеристических параметров влияния химической природы двойной связи в M_2 .

Для M_2 -1 $Z = 12$ (табл. 7.9) с выходом сополимера 86 %; для M_2 -1А величина $Z = 8$ значительно меньше (табл. 7.10), чем для M_2 -1, а выход несколько ниже – 72 %; для M_2 -В из табл. 7.11 трудно точно оценить Z , ясно лишь, что при $Z = 15$ гелеобразование не наблюдается, но выход при этом значительно ниже (49 %), чем в первых двух случаях. Ориентируясь на выход, можно отдать

Таблица 7.11

**Сополимеризация ММА (M_1) с дивинилбензолом (M_2)
при 80 °С**

Молярное соотношение $M_1/M_2/\Pi$	Выход, %	Консистенция конечной сополимеризационной системы	Растворимость (0,5 г/см ³)	$M_n \cdot 10^{-3}$	$M_w \cdot 10^{-3}$	M_w/M_n	Содержание фрагментов, %			
							M_2		Π	
							ожидаемое	найденное	ожидаемое	найденное
100/1/0	68	г	Не растворим	—	—	—	1	4,6	0	0
100/1/1	79	вж	Растворим	55,5	62,1	11,2	1	6,3	1	2,3
100/2/2	77	тж	То же	7,39	97,7	13,2	2	3,5	2	2,8
100/5/5	69	вж	"	10,2	130,2	12,8	5	6,4	5	5,8
100/8/8	61	вж	"	9,18	111,1	12,1	8	9,5	8	8,6
100/12/12	51	вж	"	12,7	102,7	8,09	12	13,7	12	12,7
100/15/15	49	вж	"	13,0	84,7	6,50	15	16,5	15	13,2
100/5/3	66	г	Не растворим	—	—	—	5	8,0	3	3,7

Пр и м е ч а н и я. Те же, что и к табл. 7.9. Раствор толуола (двухкратное разбавление) в присутствии $4 \cdot 10^{-2}$ моль/л ДАК ($W_n = 3,2 \cdot 10^{-6}$ моль \cdot л⁻¹ \cdot с⁻¹) и различных концентраций додецилмеркаптана (Π). Дивинилбензол представляет собой смесь 55 % *м*-ДВБ, 25 % *п*-ДВБ и ≈ 20 % *м*- и *п*-этилстирола. Содержание фрагментов Π определено элементным анализом, % S. Содержание M_1 определяется при условии $[\Pi] = 0$. Содержание фрагментов M_2 определено по разности (± 2 %).

предпочтение M_2 -1 как более практически значимому разветвляющему сомономеру, однако, очевидно, что одного этого ориентира мало, поскольку следует учесть и другие важные факторы, включая степень разветвленности, вклад циклизации, число концевых цепей (включая концевые двойные связи). Для этого необходимо провести сравнительное исследование всех трех вариантов сополимеров по однотипной схеме.

Наиболее убедительные количественные данные о степени разветвленности получены для М-1А (табл. 7.12).

В соответствии с рассмотренными выше данными представляется возможным следующим образом резюмировать сравнение диметакрилатов M_2 -1, диакрилатов M_2 -1А и дивинилбензола M_2 -В как разветвляющих сомономеров (конечно же, применительно к составам с наивысшей концентрацией M_2 ($M_1 : M_2 : \Pi = 100 : 15 : Z$). В присутствии М-1А наблюдается наименьшая склонность сополимеризационной системы к гелеобразованию, что позволяет иметь самую высокую концентрацию разветвляющего мономера (смесь $M_1 : M_2 : \Pi = 100 : 15 : 8$), в то время как для двух других разветвляющих сомономеров необходимо $Z = 15$. Кроме

Таблица 7.12

**Содержание разветвлений, фрагментов передатчика цепи
и концевых двойных связей в сополимерах ММА
с диакрилатом этиленгликоля**

Молярное соотношение $M_1/M_2/\Pi$ в исходной смеси	Молярное соотношение M_1/Π в сополимере	Молярное соотношение M_1/M_2 в сополимере	Молярное соотношение M_1/M_2^* в сополимере	Содержание M_2^* к M_2 в сополимере, %	N_c
100/15/15	100/10,8	100/13,0	100/10,9	16,0	1,01
100/15/14	100/11,5	100/14,8	100/10,6	28,5	0,92
100/15/13	100/10,0	100/13,0	100/9,0	30,7	0,90
100/15/12	100/9,9	100/12,9	100/9,7	25,0	0,98
100/15/11	100/9,8	100/13,6	100/10,1	25,6	1,03
100/15/10	100/10,6	100/12,1	100/8,9	26,6	0,84
100/15/9	100/9,5	100/12,7	100/10,6	16,6	1,12
100/15/8	100/8,7	100/12,8	100/8,4	35,0	0,97
100/15/6	100/6,3	100/12,4	100/7,9	36,6	1,25

Пр и м е ч а н и я. M_2^* – звенья M_2 , прореагировавшие обеими двойными связями (разветвления); M_2^- – звенья M_2 , прореагировавшие лишь одной двойной связью (подвешенные двойные связи); $N_c = [M_2^*]/[\Pi]$ – по физическому смыслу число разветвлений, приходящееся на одну первичную полимерную цепь (каждая цепь содержит 1 фрагмент Π на конце).

того, в случае M_2 -1А в конечном сополимере наивысшее содержание подвешенных двойных связей (16 % мол. от суммарного содержания фрагментов M_2 в макромолекулах, в то время как в случае M_2 -1 лишь 4 %, а в случае M_2 -В ≈ 0 %).

Молекулярно-массовые характеристики соответствующих полимеров также очень сильно различаются для всех трех мономеров (табл. 7.13).

Из табл. 7.13 следует, что в случае диметакрилатов самое наихудшее ММР, причем настолько широкое, что сополимер в этом случае должен представлять собой очень широкий набор

Таблица 7.13

**Сравнение параметров ММР полимеров при M_2
с различной химической природой двойной связи**

M_2	M_n	M_w	M_w/M_n
Дивинилбензол M_2 -В	13020	84750	6,5
Диметакрилаты M_2 -1	4159	383600	92,2
Диакрилаты M_2 -1А	5280	15550	2,9

Пр и м е ч а н и е. Исходная смесь $M_1 : M_2 : \Pi = 100 : 15 : 15$.

продуктов с различными молекулярными массами. В случае диакрилатов ММР – наилучшее, однако в случае дивинилбензола больше величина M_n и при этом наивысший показатель компактности макромолекул (определенный как наибольшая молекулярная масса при фиксированном гидродинамическом объеме макромолекул). Поэтому можно полагать, что в случае дивинилбензола имеет место наивысшая степень разветвленности макромолекул.

Очевидно, что определения типа "лучший", "худший" в данном случае весьма условны. Главное значение полученных данных заключается в том, что они вполне пригодны в качестве базовых для целенаправленного синтеза ГРП с прогнозируемыми свойствами (дизайна ГРП). Для практического применения ГРП, в зависимости от их назначения, в одних случаях решающим свойством будет ширина ММР, в других – наличие реакционно-способных двойных связей и т. д.

В заключение следует отметить, что рассмотренный в разд. 7.2.2 цикл достаточно систематических исследований, касающихся синтеза ГРП методом радикальной сополимеризации в присутствии агентов передачи цепи, представляется завершенным начальным этапом, позволяющим обосновать перспективность дальнейшего развития этого направления как в научном, так и в технологическом аспектах.

7.2.3. РЕГУЛИРОВАНИЕ ДЛИНЫ ЦЕПЕЙ ВНУТРИЦЕПНЫМИ РЕАКЦИЯМИ РАДИКАЛОВ-НОСИТЕЛЕЙ ЦЕПЕЙ

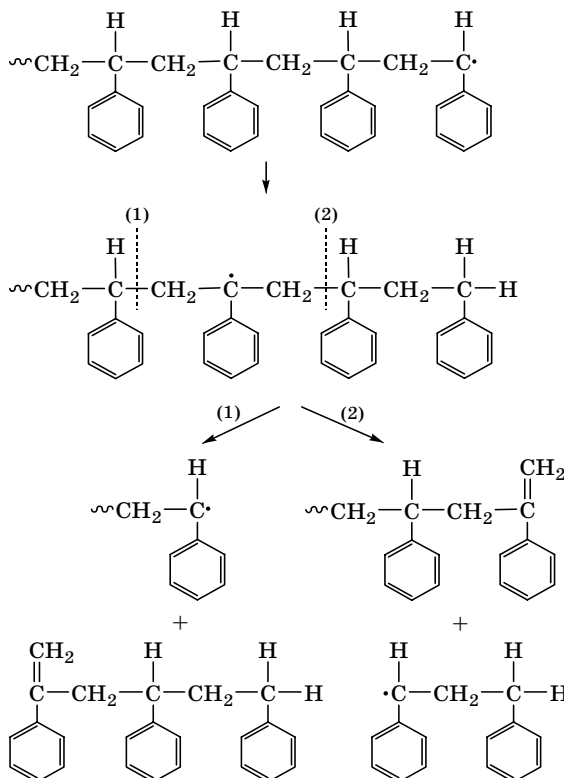
В самое последнее время было установлено, что кроме известных реакций передачи цепи в процессах радикальной полимеризации возможны и другие, нетривиальные, радикальные реакции, также приводящие к ограничению полимерных цепей.

Впервые признаки существования таких реакций были обнаружены при исследовании термической (в отсутствие вещественных инициаторов) полимеризации стирола. Оказалось, что математическая модель полимеризационного процесса, разработанная [45, 46] на основе обобщения большого массива кинетических данных и данных ММР-измерений при высоких температурах (200–230 °C), прогнозирует завышенные значения молекулярных масс полимеров. Позднее был получен новый массив экспериментальных данных для более высокой температуры 300 °C [47]. Попытка скорректировать на их основе математическую модель привела к выводу о протекании одновременно с полимеризацией побочных реакций деструкции полимерных цепей, и была сделана попытка идентификации этих реакций [48].

Однако установить их детальный механизм, использованный затем для синтеза ГРП [49], удалось только в самое последнее

время [50] путем применения сложного методического комплекса, включавшего наряду с ГПХ и ЯМР¹³C (300 МГц) и новейший вариант масс-спектропии (matrix-assisted laser desorption/ionization time-of-flight mass spectrometry). Это дало возможность в процессе полимеризации стирола при 260–343 °С измерить ММР продуктов и идентифицировать обе концевые группы олигомерных цепей. Полимеризация проводилась в проточном реакторе с регулируемыми временами пребывания (residence time) $\tau = 5\text{--}90$ мин реагентов в реакционной зоне. Продукты для анализа отбирались в виде двух серий: при $T = \text{const} = 260$ °С, но при различных значениях $\tau = 5 \div 15$ мин, и при $\tau = \text{const} = 15$ мин, но при различных значениях $T = 260\text{--}343$ °С.

В результате расшифровки химической структуры всех продуктов полимеризации (включая идентификацию концевых групп олигостиролов) было показано, что при высокотемпературной полимеризации стирола основным механизмом ограничения длины растущих полимерных цепей является следующий:

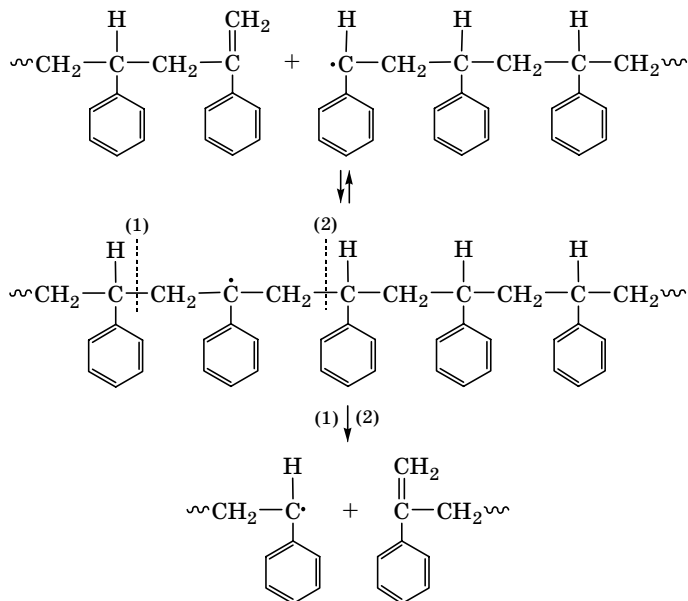


Внутрицепная атака концевым радикалом-носителем цепи 5-го углеродного атома с отрывом H (возможна также атака 3-го углеродного атома)

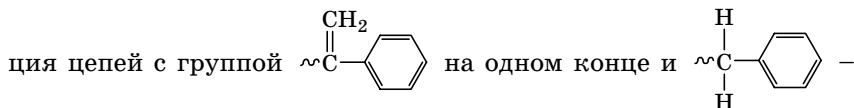
Образование радикала с внутрицепной свободной валентностью, распадающегося затем по одной из соседних углерод-углеродных связей (пунктир) – так называемое β -расщепление:

Регенерация радикал-носителя цепи с уменьшенной длиной цепочки и (1) – образование 2,4,6-трифенил-1-гексена (ТФГ) или (2) – полимера (олигомера) с уменьшенной длиной цепи и концевой двойной связью того же типа, что и в ТФГ.

Кроме того, оказалось [51–54], что образующиеся полимерные цепи с концевыми двойными связями способны реагировать с радикалом-носителем цепи по механизму так называемого "присоединения-фрагментации" (addition-fragmentation):



Было установлено [50], что полимеры (олигомеры) с различными величинами молекулярных масс, образующиеся при различных режимах полимеризации, все имеют одинаковое соотношение концевых групп разного типа: преобладающая концентрация цепей с группой



на другом (таких цепей $\approx 80\%$ при 316°C и $\approx 90\%$ при 288°C), а остальные цепи имеют одинаковые группы на обоих концах (либо двойные связи, либо 1-фенилвинильные группы), причем концентрации таких цепей примерно равные и в сумме составляют $\approx 25\%$ (при 316°C) и $\approx 10\%$ (при 288°C).

Приведенные выше данные были использованы в качестве базовых для разработки способа синтеза ГРП высокотемпературной сополимеризацией стирола с дивинилбензолом (ДВБ), поскольку соответствующим регулированием температуры и времени пребывания в реакторе удавалось уменьшить среднюю длину

олигостирольных цепей до нескольких звеньев [49, 55–57]. Синтез ГРП проводился в том же проточном реакторе. Варьированием T , τ , концентрации (C_2 , % мас.) ДВБ (коммерческая смесь 80 % изомеров *n*-ДВБ и *m*-ДВБ с 20 % стирола) и концентрации растворителя (0–15 % мас. ароматических углеводов с температурой кипения 100 °С) подбирались оптимальные условия синтеза. Подбор C_2 осуществлялся по зависимости молекулярной массы полимера M_w от C_2 при фиксации остальных условий (величины M_w определялись, к сожалению, лишь методом ГПХ-1 с рефрактометрическим детектором и поэтому не являются строго количественными). Приближение к критической конверсии $C_{кр}$ (точка геля) проявлялось как резкое увеличение темпа роста M_w с увеличением C_2 . В специальных экспериментах по ГПХ-исследованию золь-фракций фиксировалось изменение знака первой производной функции $M_w = f(C_2)$ с "плюс" на "минус" при определенной концентрации разветвляющего мономера. Эта концентрация (равная 0,106 % мас. ДВБ при 316 °С, $\tau = 15$ мин и 15 % мас. растворителя) отождествлялась с критической конверсией $C_{кр}$ (гель-точкой).

В работе [49] получены систематические данные (рис. 7.3 и 7.4) по влиянию условий сополимеризации, контролирующих величину M_w образующихся сополимеров, в виде нескольких серий кривых $M_w = f(C_2)$. Очевидно, что эти данные могут служить в качестве базовых как для оптимизации процесса синтеза ГРП, так и для прогнозирования результатов синтеза при заданных условиях сополимеризационного процесса. Физический смысл представленных базовых данных в виде зависимостей M_w от C_2 заключается в том, что движение по абсциссе вправо обозначает увеличение числа звеньев разветвляющего сомономера в макромолекулах ГРП и, соответственно, увеличение степени разветвленности. Поэтому наилучшим вариантом в аспекте синтеза именно ГРП будет тот, при котором кривая $M_w = f(C_2)$ максимально продвинута в область наиболее высоких C_2 (видно, что ограничением этого продвижения служит приближение к гель-точке, регистрируемое по резкому увеличению наклона кривой). Очевидно, что данный физический смысл движение по абсциссе имеет только в том случае, если конверсия близка к 100 % (в противном случае увеличение C_2 в исходной смеси не обязательно приводит к соответствующему росту числа звеньев разветвляющего сомономера в макромолекулах). По утверждению авторов [49] конверсия во всех случаях была больше 90 %.

Из рис. 7.3 и 7.4 видно, что добавка всего 15 % растворителя (ароматические углеводороды) дает возможность получать более разветвленные сополимеры во всех случаях. В том же направлении действует увеличение температуры и времени пребывания в реакторе.

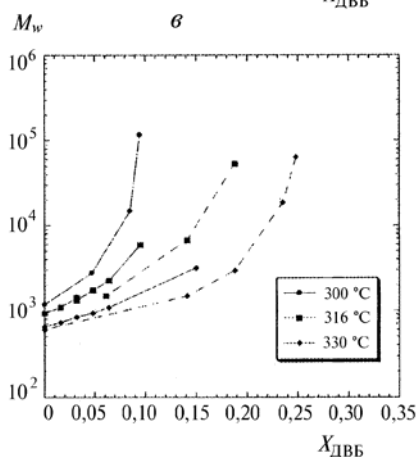
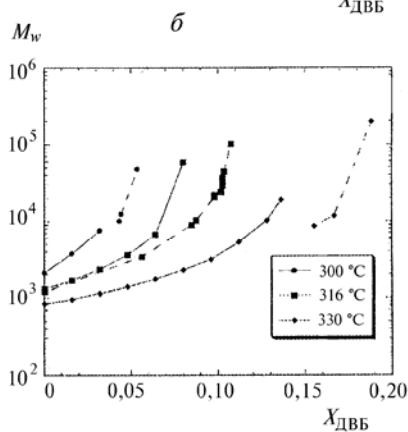
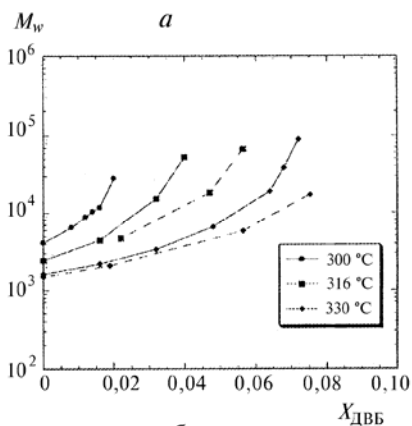
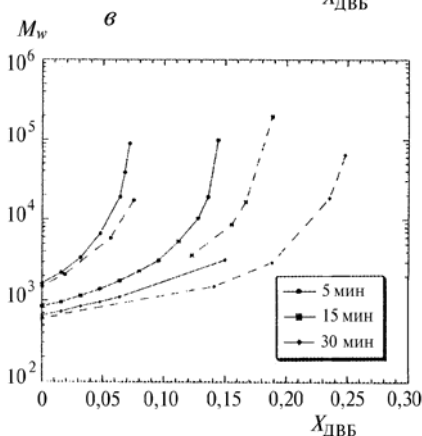
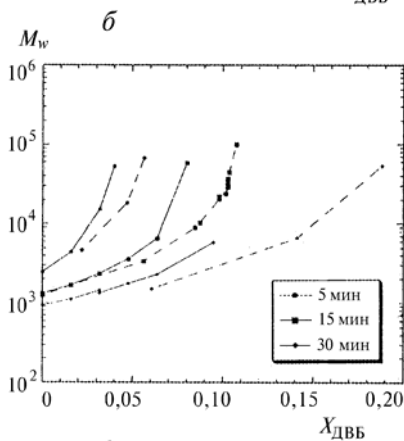
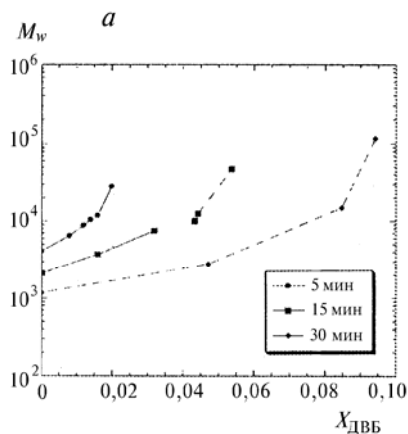


Рис. 7.3. Зависимость молекулярной массы ГРП M_w от массовой доли разветвляющего сомономера дивинилбензола $X_{ДВБ}$ в исходной смеси для различных температур и концентраций растворителя при фиксированных значениях времени пребывания смеси в реакторе: *a* – 5; *б* – 15; *в* – 30 мин. Содержание растворителя (% мас.): — 0; --- 15

Рис. 7.4. Зависимость молекулярной массы ГРП M_w от массовой доли разветвляющего сомономера дивинилбензола $X_{\text{ДВБ}}$ в исходной смеси для различных концентраций растворителя и времен пребывания смеси в реакторе при фиксированных значениях температуры:

$a - 300$; $b - 316$ и $в - 330$ °С. Содержание растворителя (% мас.): — — 0; --- 15



Влияние температуры вполне понятно: если принять, что энергия активации лимитирующей элементарной стадии реакции ограничения цепи E_a выше, чем энергия активации роста цепи E_p , то температура должна действовать именно в этом направлении. А то, что $E_a > E_p$, следует из данных по полимеризации стирола при умеренных температурах [15, с. 113], когда не наблюдается никаких признаков особого механизма ограничения цепей. Наблюдающееся во всех случаях влияние τ как фактора, позволяющего увеличивать степень разветвленности, непонятно, если полагать, что конверсия во всех случаях действительно выше 90 %. Ведь если при $\tau = 5$ мин и $C_2 \leq 0,04$ (рис. 7.3, а) уже происходит гелеобразование, а в следующем эксперименте, при $\tau = 30$ мин гелеобразование не наблюдается даже при C_2 , вдвое превышающем 0,04, то остается только полагать, что при $\tau = 5$ мин конверсия значительно ниже, чем при $\tau = 30$ мин, так как в эксперименте с $\tau = 30$ мин (смесь с надкритическим содержанием C_2) образование геля произошло бы уже на первых минутах пребывания смеси в активной зоне реактора. В любом случае, независимо от интерпретации, система данных, представленных на рис. 7.3 и 7.4, представляется чрезвычайно ценной и полезной и, кроме того, достаточно универсальной с высокой степенью обобщения, необходимой для практического применения.

Измерение ММР сополимеров показало, что оно при всех степенях разветвления широкое и непрерывно уширяется с ростом разветвленности (с увеличением C_2). С учетом применения в данном случае методики ГПХ-1 (без детектора светорассеяния), занижающей результаты измерений из-за уменьшенных гидродинамических объемов разветвленных макромолекул по сравнению с линейными аналогами с той же молекулярной массой, следует ожидать, что в действительности ММР синтезированных сополимеров будет еще шире за счет сдвига в высокомолекулярную область.

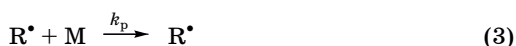
Авторы [49] показали, что разработанный ими метод синтеза ГРП является высокоэкономичным и вполне конкурентоспособным, с перспективой реализации в промышленном масштабе [55–57]. Но пока еще отсутствуют данные о ценных и полезных свойствах ГРП данного класса, во всяком случае, в опубликованном виде.

7.2.4. РЕГУЛИРОВАНИЕ ДЛИНЫ ЦЕПЕЙ ИНГИБИТОРОМ – МОЛЕКУЛЯРНЫМ КИСЛОРОДОМ

Кислород является чрезвычайно эффективным акцептором углеродцентрированных свободных радикалов: численное значение константы скорости реакции (1) лежит в пределах $k_x = 10^6\text{--}10^7$ л/(моль · с) [97, с. 39; 98, с. 55].



В случае радикальной полимеризации виниловых мономеров O_2 играет роль ингибитора, эффективность которого зависит от реакционной способности двойной связи данного мономера по отношению к радикалу RO_2^\bullet . Как правило, численное значение константы скорости реакции (2), k_2 , в 10–100 раз меньше, чем реакции (3), k_p [11; 98, с. 59].



где R^\bullet – углеродцентрированный радикал.

Очевидно, что чем меньше величина k_2/k_p , тем выше эффективность O_2 как ингибитора. При $k_2/k_p = 1$ ингибирующий эффект O_2 исчезает вовсе. При $k_2/k_p < 1$ присутствие кислорода в полимеризационной системе уменьшает длину цепи и поэтому может быть использовано для этой цели в процессах синтеза ГРП вместо агентов передачи цепи типа макрогетероциклических комплексов кобальта, а также вместо всех других способов укорачивания цепей, описанных в разд. 7.2 и 7.3.

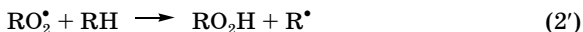
Более того, в присутствии кислорода в полимеризационной системе возникают процессы, квалифицируемые как радикально-инициированное окисление и окислительная полимеризация виниловых мономеров. Эти процессы хорошо изучены [97, 98] и приводят к формированию в образующихся полимерах различных кислородсодержащих функциональных групп: пероксидных, гидропероксидных, гидроксильных, карбоксильных и др. Присутствие в полимеризационной системе образующихся пероксидов и гидропероксидов позволяет снизить концентрацию традиционно используемых инициаторов.

Следовательно, использование самого доступного и дешевого реагента, кислорода воздуха, применительно к синтезу ГРП открывает возможность одновременно регулировать длину цепи (и соответственно степень разветвленности) и формировать в макромолекулах ГРП кислородсодержащие функциональные группы с одновременным снижением дозировки инициаторов.

Первые синтезы ГРП полимеризацией полинепределельных мономеров были выполнены еще в начале 1970-х гг. [99–101] в ходе исследования кинетики и механизма процессов окислительной полимеризации. Однако в то время еще не были открыты замечательные свойства сверхразветвленных полимерных структур, и поэтому не была осуществлена характеристика синтезированных продуктов специфическими методами, используемыми в настоящее время для идентификации ГРП.

Сейчас стратегия синтеза ГРП в присутствии кислорода воздуха разрабатывается в Институте проблем химической физики РАН под руководством проф. Г. В. Королева на основе математической модели, приведенной ниже.

Разветвляющимися мономерами служили полинепределённые (мет)акрилаты и дивинилбензол. Реакционная среда – растворитель RH с подвижным атомом водорода, необходимым для акта:



Реакция (2') является и дополнительным регулятором длины цепи, и способом синтеза внутреннего инициатора гидропероксидного типа, и началом формирования концевой кислородсодержащей функциональной группы.

Выбран реактор идеального смешения с регулируемым доступом кислорода воздуха. Условия полимеризации (температура, концентрации мономеров, тип растворителя, тип и дозировка инициатора) выбираются на основе расчетов, основанных на математической модели процесса. Базовыми данными для математической модели служат константы скоростей (или их комбинации) элементарных стадий процессов полимеризации [11–13, 15], окислительной полимеризации [97, 98, 102] и окисления [11, 14, 103–105], определявшиеся в течение нескольких десятилетий и перепроверявшиеся различными исследовательскими группами. Константы скоростей, данные о которых в литературе отсутствуют, оценивались по методу Е. Т. Денисова [106, 107]. В математической модели учтены все основные элементарные акты из известных механизмов полимеризации, окисления и окислительной полимеризации.

Ниже приведены результаты, полученные на основе математической модели* для метакрилатов и стирола при 60 °С и двух – трехкратном разбавлении мономеров растворителем. Варьировался тип инициатора (быстрораспадающийся, $k_{\text{и}} = 10^{-4} \text{ с}^{-1}$, период полураспада $\tau = 0,69/k_{\text{и}} \approx 2 \text{ ч}$ и медленный, $k_{\text{и}} = 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ ($\tau \approx 20 \text{ ч}$) и наличие или отсутствие агента передачи цепи R'H с концентрацией 1 моль/л и константой скорости передачи цепи $k'_{\text{и}} = 100 \text{ л}/(\text{моль} \cdot \text{с})$. Все другие углеводородные связи, всегда присутствующие в молекулах мономеров и растворителей, обозначенные как RH, имеют $k_{\text{и}} \approx 1 \text{ л}/(\text{моль} \cdot \text{с})$, а $[\text{RH}] \approx 10 \text{ моль/л}$.

Базовые данные для расчетов представлены в табл. 7.14. Следующая система дифференциальных уравнений описывает мгновенные скорости изменения концентраций реагентов.

* Все представленные расчеты выполнены в ИПХФ РАН Курочкиным С. А.

Таблица 7.14

Базовые данные для кинетических расчетов при окислительной полимеризации метакрилатов и стирола (60 °С)

№ эл. реак-ции	Элементарная реакция	Константа скорости эл. реакции	Метакрилаты без передатчика [RH] = 10 моль/л	Метакрилаты с передатчиком [R'H] ₀ = 1 моль/л	Стирол без передатчика [RH] = 10 моль/л	Стирол с передатчиком [R'H] ₀ = 1 моль/л
0	$I \rightarrow 2R_n^{\bullet}$	k_{in}, c^{-1}		$10^{-4}, 10^{-5}$		
1	$R_n^{\bullet} + M \rightarrow R^{\bullet}$	$k'_{ip}, л/(моль \cdot c)$		$5 \cdot 10^3$		10^4
2	$R_n^{\bullet} + O_2 \rightarrow RO_2^{\bullet}$	$k'_{XO}, л/(моль \cdot c)$			10^7	
3	$R^{\bullet} + M \rightarrow R^{\bullet}$	$k_{ip}, л/(моль \cdot c)$		500		150
4	$R^{\bullet} + O_2 \rightarrow RO_2^{\bullet}$	$k_{XO}, л/(моль \cdot c)$		1		100
5	$RO_2^{\bullet} + M \rightarrow R^{\bullet}$	$k_r, л/(моль \cdot c)$			10^7	
6	$R^{\bullet} + R^{\bullet} \rightarrow \text{продукты}$	$k_6, л/(моль \cdot c)$			10^7	
7	$R^{\bullet} + RO_2^{\bullet} \rightarrow \text{продукты}$	$k_7, л/(моль \cdot c)$		10^6	10^7	$5 \cdot 10^5$
8	$RO_2^{\bullet} + RO_2^{\bullet} \rightarrow \text{продукты}$	$k_8, л/(моль \cdot c)$			10^8	
6'	$R_n^{\bullet} + R^{\bullet} \rightarrow \text{продукты}$	$k'_6, л/(моль \cdot c)$			10^7	
7'	$R_n^{\bullet} + RO_2^{\bullet} \rightarrow \text{продукты}$	$k'_7, л/(моль \cdot c)$			10^8	
8'	$R_n^{\bullet} + R_n^{\bullet} \rightarrow \text{продукты}$	$k'_8, л/(моль \cdot c)$				
9	$P_n \rightarrow 2P_r^{\bullet}$	k_d, c^{-1}	$k_d = 10^{8.72} \cdot \exp(-92.3/RT);$ $f = [10^{10.41} \cdot \exp(-119.2/RT)]/k_d; f = [10^9.16 \cdot \exp(-110.0/RT)]/k_d$			
10	$R_n^{\bullet} + M \rightarrow R^{\bullet}$	$k''_p, л/(моль \cdot c)$			10^5	
11	$RO_2^{\bullet} + RH \rightarrow ROOH + R^{\bullet}$	$k_{tr}, л/(моль \cdot c)$	1	100	1	100
12	$ROOH \rightarrow RO^{\bullet} + HO^{\bullet}$	k'_d, c^{-1}			10^{-6}	
13	$RO^{\bullet} + M \rightarrow R^{\bullet}$	$k''_p, л/(моль \cdot c)$			10^5	
14	$HO^{\bullet} + M \rightarrow R^{\bullet}$	$k''_p, л/(моль \cdot c)$			10^5	
15	$HO^{\bullet} + RH \rightarrow R^{\bullet} + H_2O$	$k_{tr}, л/(моль \cdot c)$	10	100	10	100

Примечание. $[I]_0 = 10^{-2}$ моль/л; $[M]_0 = 3$ моль/л; $[O_2] \neq f(t) = 10^{-3}$ моль/л; P_n – звенья, содержащие пероксидные группы $\sim C-O-O-C \sim$; P_r – O-центрированные радикалы, образовавшиеся в результате распада пероксидных групп $\sim C-O-O-C \sim$.

Окислительная полимеризация стирола

На рис. 7.5 представлены результаты расчетов кинетики расходования мономера в координатах " $W/[M]$ – конверсия C ". Здесь $W = -d[M]/dt$, $[M]$ – текущая концентрация мономера. При одинаковых условиях инициирования добавка R'H резко увеличивает скорость превращения на всем протяжении процесса (ср. кривые 1 и 2 или 3 и 4 на рис. 7.5).

На основании расчетов выяснилось, что добавка R'H кроме своей основной функции агента передачи цепи приобретает еще и функцию реагента, ускоряющего процесс. Из рис. 7.6 видно, что это дополнительное ускорение связано с дополнительным накоплением внутреннего инициатора ROOH по реакции (11). Данное обстоятельство стимулирует поиск R'H с высоким численным значением параметра k_n в качестве сореагента, полезного в синтезе ГРП на основе мономеров типа стирола (дивинилбензол, 4,4'-дивинилбифенил).

Особую роль при синтезе ГРП играет выбор первичной длины материальной цепи ν , поскольку при длинных цепях макромолекулы ГРП теряют свои уникальные свойства [17]. Из рис. 7.7 видно, что агент передачи цепи R'H вносит основной вклад в регулирование ν , доводя численное значение ν до 5–6 звеньев. Такая величина ν вполне удовлетворяет необходимым требованиям. При этом наблюдается постоянство ν в ходе полимеризационного превращения, что также является положительным фактором.

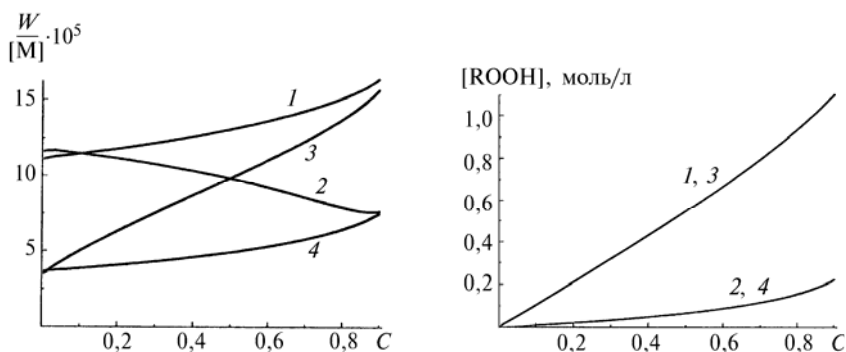


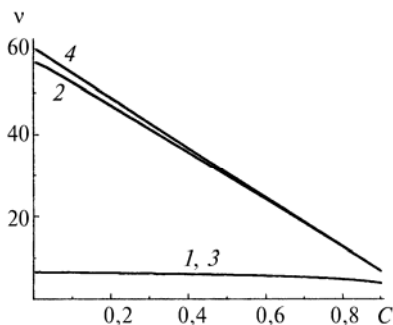
Рис. 7.5. Кинетика окислительной полимеризации стирола при 60 °C:

1 – $k_n = 1 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$, с агентом передачи цепи; 2 – $k_n = 1 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$, без агента передачи цепи; 3 – $k_n = 1 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$, с агентом передачи цепи; 4 – $k_n = 1 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$, без агента передачи цепи

Рис. 7.6. Кинетика накопления гидропероксида при окислительной полимеризации стирола. (Подписи и условия – см. рис. 7.5)

Рис. 7.7. Длина материальной цепи ν при окислительной полимеризации стирола. (Подписи и условия – см. рис. 7.5)

В отсутствие добавки $R'H$ (кривые 2 и 4 на рис. 7.7) величина ν возрастает до 58–61 звена (первая цифра для "быстрого" инициатора, вторая – для "медленного"), оставаясь при этом несоизмеримо ниже значений ν при обычной полимеризации стирола в отсутствие O_2 ($\nu \approx 10^3$ звеньев) при тех же скоростях инициирования. Видно, что регулирующий эффект скорости инициирования, свойственный полимеризации ($\nu = W_i^{-0,5}$), в случае окислительной полимеризации очень слабо выражен даже в отсутствие агента передачи цепи (ср. кривые 2 и 4 на рис. 7.7).



Полученные данные о кинетике расходования исходных компонентов (стирол, инициатор, $R'H$) и накопления промежуточных продуктов (свободные радикалы R^\bullet , RO^\bullet , HO^\bullet , полипероксиды, гидропероксиды) позволяют целенаправленно разрабатывать рациональную стратегию синтеза, включая поиск добавок, влияющих на тот или иной промежуточный продукт. Особую роль при этом играет выбор температур синтеза, поскольку в макромолекулах образующегося полимера содержатся пероксидные звенья $-O-O-$, способные, как было установлено [97, с. 20], гомолитически расщепляться (элементарная стадия 9 в табл. 7.14) с заметной скоростью уже при $T > 50^\circ C$ (для MMA) или $T > 80^\circ C$ (для стирола).

Наличие в макромолекулах ГРП, образующихся в ходе окислительной полимеризации большого числа атомных групп $-O-O-$, являющихся, по существу, потенциальным инициатором радикальной полимеризации, открывает для ГРП данного типа новые аспекты практического применения в качестве суперполифункциональных макроинициаторов.

Окислительная полимеризация метакрилатов

Для описания окислительной полимеризации метакрилатов использовалась та же математическая модель, что и для стирола, лишь с другим набором базовых данных (табл. 7.14). Получены данные о кинетике расходования исходных компонентов (метакрилаты, инициатор, передатчик цепи $R'H$) и накопления промежуточных продуктов (свободные радикалы R^\bullet , RO^\bullet , HO^\bullet , поли- и гидропероксиды).

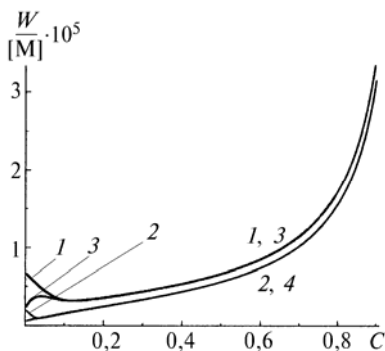


Рис. 7.8. Кинетика окислительной полимеризации метакрилатов при 65 °С: 1 – $k_{tr} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$, с агентом передачи цепи; 2 – $k_{tr} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$, без агента передачи цепи; 3 – $k_{tr} = 1 \cdot 10^{-5} \text{ c}^{-1}$, с агентом передачи цепи; 4 – $k_{tr} = 1 \cdot 10^{-5} \text{ c}^{-1}$, без агента передачи цепи

Сопоставление со стиролом указывает на существенное отличие метакрилатов как исходных мономеров для синтеза ГРП. Из рис. 7.8 следует, что полимеризация метакрилатов в присутствии кислорода, в отличие от безкислородных систем, протекает несоизмеримо медленнее, чем полимеризация стирола. При этом роль типа инициатора ("быстрый" или "медленный") чрезвычайно мала: скорости различаются лишь в самый начальный период (при $C < 5\%$ без добавки $R'H$ или при $C < 10\%$ с добавкой), а затем процесс целиком переходит на режим внутреннего иницирования за счет реакций 9 и 12 (табл. 7.14).

Из рис. 7.9 следует, что длина первичных полимерных цепей v в случае метакрилатов, в отличие от стирола, почти целиком регулируется кислородом, а не присутствием $R'H$ и тем более не скоростью иницирования. Регулирующее действие последних полностью исчерпывается в самый начальный период, до $C \approx 20\%$, а затем уже ни $R'H$, ни W_{tr} не оказывают существенного влияния. Численное значение в ходе полимеризации на всех стадиях превращения остается в границах $1 < v < 2$ звеньев, что в ≈ 1000 раз

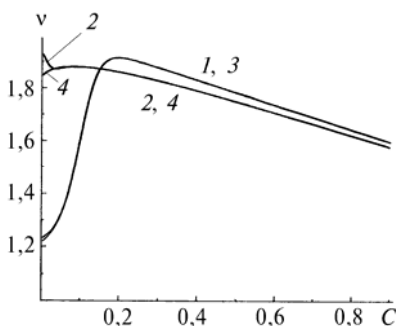


Рис. 7.9. Длина материальной цепи v при окислительной полимеризации метакрилатов. (Подписи и условия – см. рис. 7.8)

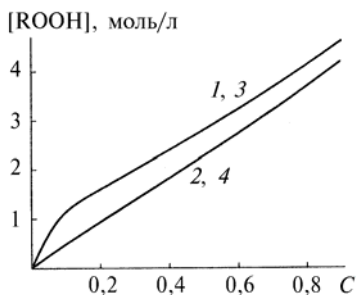


Рис. 7.10. Кинетика накопления гидропероксида при окислительной полимеризации метакрилатов. (Подписи и условия – см. рис. 7.8)

меньше "нормальной" величины v полимеризации метакрилатов в безкислородных условиях.

Таким образом, в данном случае введения агента передачи цепи $R'H$ для регулирования v не требуется. Однако, судя по данным рис. 7.10, добавка $R'H$ оказывает существенное положительное влияние на кинетику процесса синтеза ГРП, уменьшая время "полного" превращения t_n (имеется в виду $C > 80 \%$) с $4 \cdot 10^5$ до $2,5 \cdot 10^5$ с.

Кроме того, из рис. 7.9 следует, что темпы автоускорения в процессе полимеризации метакрилатов значительно выше, чем для стирола. Несомненно, что главной причиной этого отличия является различие кинетических параметров реакции 9 (табл. 7.14): при $T = 60^\circ\text{C}$ величина k_d для полимерного пероксида P_n в случае ММА выше, чем в случае стирола. Отсюда бóльший вклад реакции 9, являющейся, так же как и реакция 12, элементарной стадией вырожденного разветвления цепей в процесс автоускорения. Поскольку реакция 9 имеет высокую энергию активации $E > 84$ кДж/моль (табл. 7.14) и, соответственно, высокий температурный коэффициент в области $T \approx 60^\circ\text{C}$ ($K_T > 2$), повышение температуры синтеза ГРП приведет к существенному сокращению величины t_n . Однако при повышении температуры выше определенного значения, будет наблюдаться уменьшение выхода целевого продукта P_n из-за соответствующего гомолитического (радикального) распада полимерных пероксидов с образованием низкомолекулярных веществ [97, с. 158].

Разрабатывается усложненный (высокотемпературный) вариант математической модели окислительной полимеризации, в которой учитывается влияние дополнительных побочных факторов на выход полимерных продуктов с достаточно высоким значением молекулярной массы, отвечающим в случае использования полифункциональных метакрилатов и стиролов условию синтеза ГРП – разветвленных макромолекул с необходимой степенью разветвленности.

7.3. СИНТЕЗ ГИПЕРРАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ ТРЕХМЕРНОЙ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ В РЕЖИМЕ "ЖИВЫХ" ЦЕПЕЙ

7.3.1. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ В РЕЖИМЕ "ЖИВЫХ" ЦЕПЕЙ КАК РЕАКЦИЯ СИНТЕЗА ГИПЕРРАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ

Режим живых цепей в радикальной полимеризации существенно трансформирует механизм роста макромолекул с цепного ("мгновенного") на ступенчатый ("медленный"). Термин "мгновен-

ный" обозначает, что время развития цепи τ от зарождения (инициирования) до гибели (необратимого обрыва, линейного или квадратичного) несоизмеримо мало по сравнению с временем развития полимеризационного процесса Δt от нулевой конверсии до конечной, т. е. $\tau \ll \Delta t$. Поэтому полимеризационный процесс протекает как накопление в течение Δt цепей средней длины \bar{P} , образующихся "мгновенно" ($\tau \ll \Delta t$) после каждого акта инициирования.

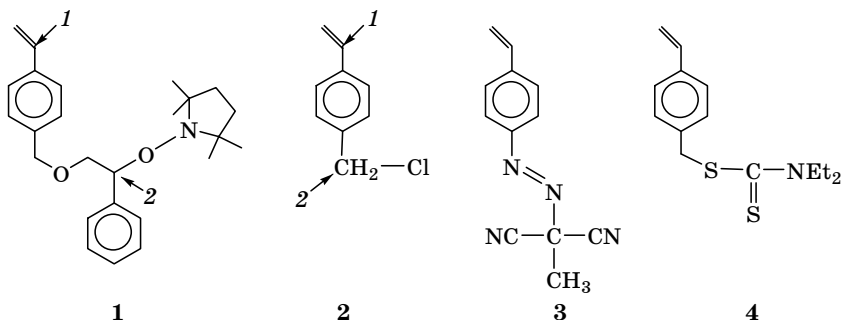
Термин "медленный" обозначает, что среднее время роста цепи от зарождения до необратимой гибели $\tau_{\text{ж}}$ соизмеримо с Δt (обычно $\tau_{\text{ж}} \geq \Delta t$); здесь индекс "ж" – начальная буква слова "живая" радикальная полимеризация. То есть цепь удлиняется непрерывно в ходе полимеризационного процесса и прирост конверсии происходит не за счет накопления цепей определенной длины P , а за счет суммирования приростов всех цепей, зародившихся практически в одно и то же время при $t \rightarrow 0$ ("мгновенное" инициирование). И самое главное: каждый акт прироста цепи имеет высокий активационный барьер E_p , соизмеримый с активационным барьером элементарного акта инициирования цепей $E_{\text{и}}$, т. е. $E_{\text{и}} \approx E_p$. Поэтому каждый акт прироста цепи происходит только после акта реинициирования. В этом смысле цепная, по существу, реакция роста макромолекул идентична ступенчатой реакции полиприсоединения типа поликонденсации, миграционной полимеризации и др.

Поскольку именно *ступенчатая* полимеризация (поликонденсация) мономеров типа AB_2 представляет собой наипростейший вариант синтеза ГРП, то это обстоятельство делает перспективным использование живой радикальной полимеризации для получения ГРП, при условии синтеза (заранее или непосредственно в (со)полимеризационной системе, *in situ*) такого исходного ненасыщенного мономера, который будет полимеризоваться подобно AB_2 .

Легко убедиться, воспользовавшись формулами для определения критической конверсии $C_{\text{кр}}$ в процессах живой радикальной (со)полимеризации (глава 5), что простым сочетанием монопредельного мономера (M_1) с разветвляющим (полинепредельным) сомономером M_m (где m – число двойных связей в молекуле) невозможно решить проблему синтеза ГРП методом живой радикальной полимеризации. Несмотря на явно выраженный ступенчатый механизм последней, величина $C_{\text{кр}}$ оказывается неприемлемо низкой ($C_{\text{кр}} < 5\%$), если задаваться приемлемой величиной степени разветвленности сополимеров. При более или менее приемлемых величинах $C_{\text{кр}} < 50\%$ степень разветвленности сополимеров оказывается столь низкой, что их уже нельзя квалифицировать как ГРП.

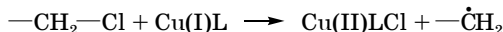
В 1995 г. Hawker и Frechet с сотр. [58] впервые решили проблему синтеза мономера AB_2 , полимеризующегося по механизму живой радикальной полимеризации.

**Функционализированные стиролы для синтеза ГРП
методом "живой" радикальной полимеризации**



Синтезированный ими мономер **1** при $T = 120\text{--}130\text{ }^{\circ}\text{C}$ полимеризовался по механизму живой радикальной полимеризации подобно AB_2 за счет обратимой гомолитической диссоциации связи NO-C и последующих реакций ступенчатого присоединения образовавшегося углеродцентрированного радикала к двойной связи следующей молекулы мономера **1**. Эти реакции хорошо известны и детально изучены в рамках так называемого алкоксиаминного механизма живой радикальной полимеризации [59]. В результате каждая молекула мономера **1** в конечном счете оказывается включенной в трехмерную макромолекулу в виде разветвляющего фрагмента с двумя трехфункциональными узлами сетки (точки **1** и **2** в формуле мономера **1**). То есть ступенчатый процесс образования разветвленной макромолекулы из мономера **1** идентичен аналогичному процессу на основе мономеров AB_2 . В данном случае роль групп А играет углеродцентрированный радикал, образующийся в точке **2**, а роль двух групп В – образование двух свободных валентностей в точке **1** при раскрытии двойной связи [60, 61].

Позднее аналогичным путем были синтезированы ГРП на основе мономера **2**. Здесь был использован другой вариант живой радикальной полимеризации, вариант ATRP (atom transfer radical polymerization) с использованием медьсодержащих органических комплексов Cu(I)L (L – лигандное окружение), обратимо генерирующих активный свободный радикал $-\dot{\text{C}}\text{H}_2$ по следующей схеме:



В результате происходит образование разветвленных макромолекул с трехфункциональными узлами в точках **1** и **2** (формула мономера **2**), а процесс синтеза ГРП идентичен ступенчатой поликонденсации на основе мономеров AB_2 .

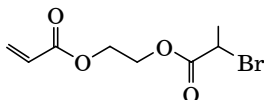
Оригинальный вариант живой радикальной полимеризации для синтеза ГРП был предложен в 2000 г. Voit [62] с использованием в качестве исходного мономера типа AB_2 соединения **3**, способного под действием УФ-облучения генерировать метилмалодинитрильные свободные радикалы, выполняющие в данном случае функцию обратимого ингибитора.

Наиболее серьезное развитие синтеза ГРП живой радикальной полимеризацией функционализированных стиролов получило направление, связанное с использованием соединений типа **4**. Это направление описано в следующем разделе.

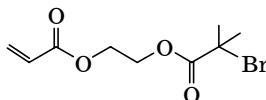
Получение ГРП живой радикальной полимеризацией функционализированных акрилатов и метакрилатов базируется на мономерах, синтез которых описан в литературе [63–70].

Функционализированные (мет)акрилаты для синтеза ГРП методом "живой" радикальной полимеризации

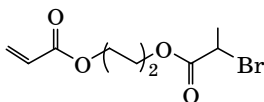
Акрилаты:



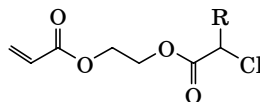
1a



2a

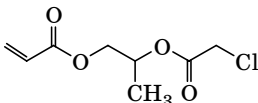


3a

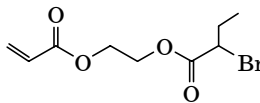


4a: R = CH₃

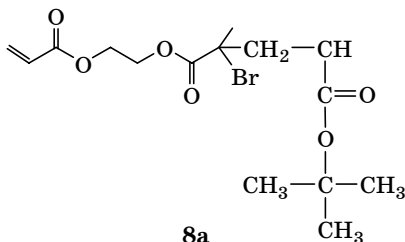
5a: R = H



6a

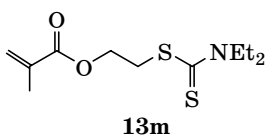
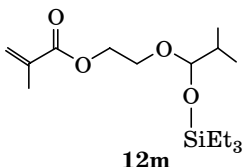
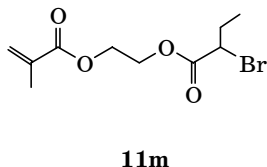
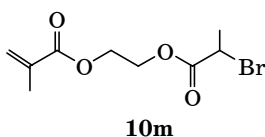
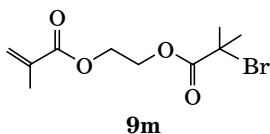


7a



8a

Метакрилаты:



Все указанные мономеры в зарубежной литературе именуются, как правило, инимерами (inimer), от слов "инициатор" и "мономер". Все они в процессе синтеза ГРП ведут себя как мономеры AB_2 . В тех случаях, когда в качестве А фигурируют галоидсодержащие атомные группы (соединения **10–11m**) для синтеза ГРП используется ATRP-вариант живой радикальной полимеризации. В случае $A = -OSiEt_3$ – особый вариант, так называемая group transfer polymerization (русскоязычный эквивалент пока еще отсутствует). Мономер **13m** с диэтилдитиокарбаматной группой полимеризуется в условиях фотоинициирования по усложненному механизму, рассмотренному в следующем разделе.

ГРП на основе **1m** получены [63, 64, 71] при 50 °C при использовании в качестве агента ATRP комплекса $CuBr_2$ с 4,4'-дипрет-бутил-2,2'-бипиридином в качестве лиганда. Степень разветвленности достаточно высокая ($DB = 0,49$). Однако в случае мономеров **2m**, **9m** и **10m** применение медьсодержащих агентов ATRP не приводит к синтезу ГРП, несмотря на варьирование лигандного окружения атома Cu и температуры [72], в то время как в случае мономера **11m** удается получить ГРП [73]. В случае мономера **9m** все же удалось добиться успеха, но лишь путем существенной трансформации агента ATRP (был использован вариант с нуль-валентной медью [72]).

Зарубежные авторы многочисленных обзоров [5–10], появившихся в области ГРП в последнее время, объединяют процессы синтеза ГРП на основе функционализированных мономерепредель-

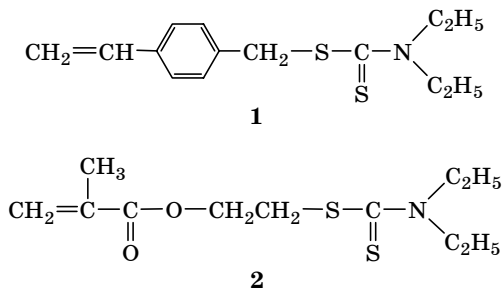
ных мономеров с функциональной группой, участвующей в формировании разветвлений, в отдельный класс реакций "винильной полимеризации с самоконденсацией" (self-condensing vinyl polymerization). Этот термин настолько часто используется, что его аббревиатура, SCVP, иногда в публикациях даже не расшифровывается. Однако, поскольку "самоконденсация" может в данном случае протекать по различным механизмам, полагаем данную классификацию необоснованной и не будем ею пользоваться.

7.3.2. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛЬНЫХ МОНОМЕРОВ С ДИЭТИЛДИТИОКАРБАМАТНЫМИ ГРУППАМИ В РЕЖИМЕ "ЖИВЫХ" ЦЕПЕЙ

Это направление синтеза ГРП оказалось чрезвычайно результативным, позволившим разработать стратегию дизайна гиперразветвленных макромолекул усложненной топологической архитектуры, которые именуются специальным термином "наноструктурированные полимеры". Последние находят применение в самых современных областях техники, например в микроэлектронике, используются в сочетании с наночастицами Ag или Cu в качестве полимерных плазмонов и т. д.

Родоначальником направления живой радикальной полимеризации, базирующегося на использовании соединений с диалкилдитиокарбаматными группами, является Otsu с сотр. [74–76]. Основные результаты многолетних исследований этой группы японских ученых обобщены в двух обзорах [77, 78].

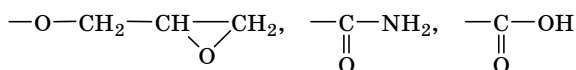
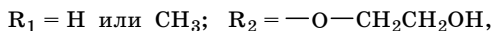
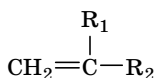
Группа японских исследователей под руководством К. Ishizu использовала результаты этих исследований для разработки нового направления синтеза ГРП [7, 79–91]. В качестве исходных мономеров ими были синтезированы стирол и метилметакрилат с N,N-диэтиламинодитиокарбамильными (ДК) группами:



Фотополимеризацией (облучение УФ) мономеров **1** и **2** в 50 %-х растворах (бензол и т. д.), протекающей по механизму живой ра-

дикальной полимеризации, установленному Otsu [77, 78], удается синтезировать гиперразветвленные полистирол и полиметил-метакрилат с ДК-группами на концах цепей.

Поскольку цепи с концевыми ДК-группами согласно механизму Otsu, являются живыми цепями, открывается возможность их дальнейшего наращивания введением добавок любых других винильных мономеров после полного исчерпания исходных мономеров **1** или **2**. В результате можно синтезировать на основе первичных ГРП вторичные наноструктурированные полимеры, например звездообразные наноразмерные макромолекулы с длинными привитыми цепями [80, 85], наноцилиндры [79] и другие наноструктурированные полимеры усложненной топологической архитектуры [7]. В ряде случаев для синтеза последних не обязательно проводить фотополимеризацию как первую стадию процесса. При фотооблучении ДК-группы обратимо диссоциируют, и поэтому обязательно образуются разветвленные макромолекулы. В тех случаях, когда в качестве заготовки для наноструктурированного полимера (случай наноцилиндра) необходима линейная исходная макромолекула с "живыми" точками роста в обрамлении карбоцепей, проводится темновая полимеризация в присутствии обычных инициаторов как в работе [79], а уже затем фотополимеризация полимера-заготовки осуществляется в присутствии любого другого мономера, выбранного для формирования данной наноструктуры. Рассматриваемый подход имеет еще одно преимущество: ДК-группы как агенты живой радикальной полимеризации нечувствительны к природе двойной связи в винильных мономерах в отличие, например, от алкоксиаминов. Эта универсальность ДК-групп позволяет сочетать мономеры **1** и **2** при синтезе ГРП с винильными мономерами, содержащими в молекулах любые функциональные группы (гидроксильные, карбоксильные, аминные, амидные и т. д.) и, таким образом, вводить эти функциональные группы в молекулы ГРП:



Вследствие чрезвычайной важности и перспективности данного направления, как в фундаментально-научном, так и в прикладном аспектах, рассмотрим некоторые конкретные примеры синте-

за и исследования свойств ГРП и более сложных наноструктур, выполненные группой К. Ishizu на основе мономеров **1** и **2**.

Гиперразветвленные полистиролы [89, 90]

УФ-облучением 50 %-х растворов мономера **1** в бензоле получены полимеры Н1 (30 %), Н2 (40 %) и Н3 (50 %). В скобках приведены конверсии (С), соответствующие различным временам облучения (2,5; 5 и 7,5 ч соответственно). Анализ синтезированных полимеров методом ГПХ показал явно выраженную бимодальность ММР. Путем фракционирования Н1–Н3 осаждением метанолом из бензольных растворов удалось отделить фракцию F2, соответствующую более низкомолекулярной моде. Фракция F1, соответствующая более высокомолекулярной моде, была детально исследована различными методами. Результаты представлены в табл. 7.15.

Вискозиметрический радиус макромолекул R_v определялся из известного соотношения:

$$R_v = \{3[\eta]M/(10\pi N_A)\}^{1/3} \quad (7.3)$$

где N_A – число Авогадро.

Параметр g' , представляющий собой отношение характеристических вязкостей разветвленного $[\eta]$ и линейного $[\eta]_L$ полимеров с одинаковыми молекулярными массами, рассчитывался [108] с учетом соотношения [109] для толуольных растворов:

$$[\eta]_L = 17 \cdot 10^{-3} M_w^{0,69} \text{ см}^3/\text{ч} \quad (7.4)$$

Гидродинамический радиус макромолекул R_h и радиус вращения R_g определялись из данных светорассеяния в толуольных растворах. Известно [92–96], что отношение R_g/R_h является характеристическим параметром, связанным с формой макромолекул: для рыхлых клубков (линейные цепи) $R_g/R_h = 1,25\text{--}1,37$ [92],

Таблица 7.15

Свойства высокомолекулярных фракций F1, выделенных из полимеров Н1+Н3 и обозначенных как Н1F1+Н3F1

	$M_w^a \cdot 10^{-4}$	M_w/M_n^b	$[\eta]^c$, мл · г ⁻¹	g'^d	R_v , нм	R_h , нм	R_g , нм	R_g/R_h
Н1F1	3,75	1,55	7,13	0,28	3,5	—	—	—
Н2F1	6,10	1,17	9,90	0,26	4,6	5,0	4,3	0,860
Н3F1	7,91	2,03	9,33	0,16	4,9	5,5	4,5	0,818

Примечания. а – измерены с использованием универсальной калибровки ГПХ в растворе ТГФ при 38 °С; b – определены по профилю ГПХ хроматограмм; c – измерены в толуоле при 25 °С; d – $g' = [\eta]/[\eta]_L$ – фактор разветвленности.

а для плотно упакованных сфер $R_g/R_h = 0,775$ [93–96]. Плотность упаковки определяется при прочих равных условиях степенью разветвленности цепей. На основании данных, представленных в табл. 7.15, можно полагать, что синтезированы достаточно разветвленные макромолекулы.

Методом ПМР установлено соотношение ароматических протонов и метильных протонов ДК-групп, очень близкое к 2 : 3. Именно таким должно быть соотношение, при условии, что полимеризация мономера **1** точно следует механизму Otsu, не осложненному никакими побочными реакциями типа передачи цепи и др. Однако ММР нефракционированных полимеров Н1–Н3 очень широкое, что несвойственно процессам живой полимеризации. Повидимому, это следствие статистического характера формирования макромолекул не только путем присоединения новых мономерных звеньев, но также и путем соединения растущих макромолекул друг с другом за счет хотя и относительно редких, но все же имеющих место актов рекомбинации полимерных цепей.

Сополимеризацией мономера **1** со стиролом также удается синтезировать ГРП [88]. В этом случае варьированием состава исходной смеси мономер **1** : стирол можно контролировать степень разветвленности и другие топологические параметры образующихся сополимерных макромолекул, при условии, что известны константы сополимеризации r_1 и r_2 . Путем определения мгновенного состава сополимера при заданном составе исходной смеси были измерены величины $r_1 = r_2 = 1$. То есть введение ДК-заместителей в молекулу стирола не влияет на реакционную способность двойной связи.

Используя в качестве сомономера малеиновый ангидрид, не способный к гомополимеризации ($r_2 = 0$), удалось синтезировать ГРП с чередующимися звеньями [86]. Другой вариант ГРП с чередующимися звеньями был синтезирован сополимеризацией мономера **1** с малеинимидом [84]. Попытка [83] получить гиперразветвленный стирол-метакрилатный сополимер с чередующимися звеньями за счет использования в качестве сомономера комплекса ММА с $ZnCl_2$ (в этом случае $r_1 = 0,25$, $r_2 = 0,056$ и должно наблюдаться чередование звеньев) не увенчалось успехом: синтезированный сополимер имел статистическое распределение звеньев. Оказалось, что кислота Льюиса $ZnCl_2$ в данном случае комплексуется не только с ММА, но также и с ДК-группой молекул мономера **1**. Это и явилось причиной неудачи.

Гиперразветвленные полиметакрилаты [81, 82, 91]

Гиперразветвленные полиметакрилаты были синтезированы из мономера **2** точно таким же способом, как гиперразветвленный полистирол из мономера **1**. Было установлено [82], что ско-

рость фотополимеризации мономера **2** в бензоле пропорциональна концентрации мономера, а M_n растет с увеличением конверсии. Механизм инициирования и роста цепей исследован путем применения соответствующих низкомолекулярных веществ, моделирующих эти процессы. В результате было показано, что обратимая диссоциация ДК-групп происходит преимущественно по связи C–S в соответствии с механизмом живой радикальной полимеризации, предложенным Otsu [77, 78].

При сополимеризации мономера **2** с этилметакрилатом получены ГРП с различной степенью разветвленности, контролируемой составом исходной смеси сомономеров [81]. Величины констант сополимеризации r_1 и r_2 оказались равными единице, как и для сополимеризации мономера **1** со стиролом. То есть и в данном случае ДК-заместитель в молекуле мономера **2** не влияет на реакционную способность двойной связи. Поэтому состав сополимера будет идентичен составу исходной смеси сомономеров. Исследование свойств синтезированных ГРП проводилось по той же методической схеме, что и для гиперразветвленных полистиролов, и привело к аналогичным результатам: доказательству более высокой компактности макромолекул разветвленных полиметакрилатов по сравнению с линейным аналогом – полиэтилметакрилатом той же молекулярной массы.

Чрезвычайно интересным является исследование [85] способности гидрофильного сомономера 2-гидроксиэтилметакрилата (ГЭМА) фотополимеризоваться в присутствии ДК-содержащих соединений по механизму живой радикальной полимеризации. Было показано, что образующиеся полимерные цепи содержат ДК-фрагменты в качестве концевых звеньев. Такие цепи, выделенные из реакционной смеси осаждением, и помещенные в среду другого мономера, ММА, при УФ-облучении удлиняются путем наращивания полиметилметакрилатных блоков, то есть ведут себя как живые цепи. В аспекте синтеза новых гиперразветвленных структур это открывает возможность использования ГЭМА в качестве сомономера для мономера **2** с целью введения гидроксильных групп в макромолекулы ГРП.

Наноструктурированные полимеры [7, 79, 80, 87]

ГРП усложненной молекулярной архитектуры рассмотрим на примере макромолекул типа наноцилиндров с гиперразветвленными боковыми цепями [79]. Синтез таких наноструктурированных полимеров был проведен в две стадии. Сначала мономер **1** полимеризовали при 35 °С в присутствии темного инициатора 2,2'-азо-бис-(2,2,4-триметилвалеронитрила) в растворе тетрагидрофурана (100 ч). Образовавшийся линейный полимер, по дан-

ным ПМР (500 МГц, в CDCl_3), состоял из стирольных звеньев, содержащих по одной ДК-группе на звено, и имел, по данным ГПХ (с дополнительным детектором светорассеяния типа LALLS: low angle laser light scattering) в одном случае (обозначим этот полимер ПСДК-1) $M_w = 1,14 \cdot 10^5$; $M_w/M_n = 1,23$, а в другом (ПСДК-2) $M_w = 1,53 \cdot 10^5$; $M_w/M_n = 1,26$. Затем проводили вторую стадию – фотополимеризацию мономера **1** в присутствии синтезированного полимера ПСДК (в 50 %-м ТГФ-растворе при молярном составе исходной смеси ПСДК : мономер **1** = 1 : 10) при 25 °С, облучением УФ (ртутная лампа высокого давления, 250 Вт, на расстоянии 20 см) в течение 4 ч.

Анализ (ГПХ, ПМР и LALLS) реакционной смеси показал, что только 2 % мономера **1** присоединилось к макромолекулам ПСДК. Увеличение времени полимеризации до 16 ч практически не повлияло на результат. Поэтому дальнейшее наращивание разветвленного мономера **1** на боковых ДК-группах цепей ПСДК проводилось как многостадийный процесс с выделением целевого продукта из реакционной смеси (осаждение метанолом из бензольных растворов) добавлением к нему новой порции мономера **1** в конце каждой стадии (каждый раз соотношение 1 : 10) и фотополимеризацией снова в течение 4 ч. С полимером-заготовкой ПСДК-1 такая процедура проводилась 6 раз (результатирующий продукт НЦ1-6Ф: наноструктурированный полимер на основе ПСДК-1, шестикратно фракционированный), с ПСДК-2 – 4 раза (результатирующий продукт НЦ2-4Ф). Каждая стадия проводилась под контролем ГПХ-LALLS: определялось ММР реакционной смеси после фотополимеризации (полимодальное, очень широкое), затем после фракционирования (унимодальное, узкое) – и так 4 или 6 раз.

Свойства типичных продуктов НЦ1-6Ф и НЦ2-4Ф представлены в табл. 7.16.

Методом динамического светорассеяния в интервале варьирования величины угла от 30 до 90° обнаружено, что форма макромолекул НЦ1-6Ф и НЦ2-4Ф анизодиметрична. По величине $R_{g,c}$ и M_n грубо оценена длина макромолекул (≈ 73 нм для НЦ1-6Ф), в предположении цилиндрической формы, с учетом степени полимеризации 349 (оценка по M_n) и длины С–С связей $\approx 0,25$ нм. Прямое электронномикроскопическое измерение размеров НЦ1-6Ф привело к результату: длина цилиндра 70 нм, диаметр 10 нм. При этом получено четкое электронномикроскопическое изображение отдельных макромолекул в виде цилиндров (препарировались 0,08 %-е растворы НЦ1-6Ф в хлороформе с последующим испарением растворителя на подложке и оттенением в парах RuO_4). Данные табл. 7.16 хорошо согласуются с цилиндрической формой

Таблица 7.16

**Свойства исходных полимеров-заготовок и конечных продуктов,
полученных на их основе**

	$M_w^a \cdot 10^{-5}$	M_w/M_n^a	R_h^b , нм	$[\eta]^c$, мл · г ⁻¹	g'^d	R_g^e	$R_{g,c}^f$
ПСДК-1	1,14	1,23	—	30,18	—	—	—
НЦ1-6Ф	10,1	1,35	15,0	23,01	0,11	25,33	6,8
ПСДК-2	1,53	1,26	—	38,32	—	—	—
НЦ2-4Ф	4,45	1,50	13,1	26,30	0,27	23,63	4,5

Примечания. а – измерены методом ГПХ-LALLS; б – измерены методом динамического светорассеяния в растворе ТГФ при 25 °С; с – измерены в растворе тетрагидрофурана (ТГФ) при 38 °С; d – $g' = [\eta]/[\eta]_L$ – фактор разветвленности; е – измерены методом статистического светорассеяния в растворе ТГФ при 25 °С; f – $R_{g,c}$ – радиус вращения, измеренный методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей (монокроматизированное CuK_α излучение, $\lambda = 0,154$ нм) в растворе ТГФ.

макромолекул. Отношение $R_g/R_h = 1,69\text{--}1,80$ сильно отличается от $R_g/R_h = 0,775$ для сфер [95]; для монодисперсных стержней $R_g/R_h > 2$ [96].

Из табл. 7.16 также следует, что с увеличением M_w резко возрастает степень разветвленности наноцилиндрических макромолекул (ср. величину g' для НЦ1-6Ф и НЦ2-4Ф). Величина g' , равная отношению характеристических вязкостей, $[\eta]/[\eta]_L$, разветвленных макромолекул и линейного аналога при близких молекулярных массах, уменьшается с увеличением компактности разветвленных макромолекул симбатной степени разветвленности.

Измерение коэффициента взаимодиффузии макромолекул НП1-6Ф и НП2-6Ф в ТГФ при различных концентрациях обнаружило независимость его от концентрации в интервале 0–25 г/л, что указывает на полное отсутствие агрегации (макромолекулы ведут себя как дискретные, невзаимодействующие друг с другом частицы). Резко сниженная склонность к агрегации является отличительным признаком ГРП.

Фундаментально-научная значимость успешного синтеза наноцилиндрических макромолекул очевидна. В прикладном плане перспективы таких ГРП усложненной топологической архитектуры, конечно же, ограничены трудоемкостью процесса синтеза. Однако, несомненно, что в современной микроэлектронике, трансформирующейся довольно быстро в последнее время в "молекулярную электронику", где требуются весьма малые количества веществ, но зато обладающих исключительными свойствами, наноцилиндры окажутся востребованными.

ЛИТЕРАТУРА

1. Королев Г. В. Успехи химии. 2006 (в печати).
2. Kim Y. H. // J. Polym. Sci. A. Polym. Chem. 1998. V. 36, № 11. P. 1685.
3. Burchard W. // Adv. Polym. Sci. 1999. V. 143. P. 113.
4. Ambade A. V., Kumar A. // Prog. Polym. Sci. 2000. V. 25, № 8. P. 1141.
5. Kakimoto M., Iikei M. // Prog. Polym. Sci. 2001. V. 26, № 8. P. 1233.
6. Mori H., Müller A.H.E. // Prog. Polym. Sci. 2003. V. 28, № 10. P. 1403.
7. Ishizu K., Tsubaki K., Mori A., Ushida S. // Prog. Polym. Sci. 2003. V. 28, № 1. P. 27.
8. Aulenta F., Hayes W., Rannard S. // Eur. Polym. J. 2003. V. 39, № 9. P. 1741.
9. Pyun J., Zhou H-Z., Drockenmuller E., Hawker C. J. // J. Mater. Chem. 2003. V. 13, № 11. P. 2653.
10. Yates C. R., Hages W. // Europ. Polym. J. 2004. V. 40, № 7. P. 1257.
11. Денисов Е. Т. Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций. М.: Наука. 1971.
12. Липатов Ю. С., Нестеров А. Е., Гриценко Т. М., Веселовский Р. А. Справочник по химии полимеров. Киев: Наукова Думка, 1971.
13. Comprehensive Chemical Kinetics. V. 14. Free-radical Polymerisation. Amsterdam: Els. Sci. Publ. Co., 1976.
14. Денисов Е. Т., Азатян В. В. Ингибирование цепных реакций. Черноголовка, 1997.
15. Баграсарьян Х. С. Теория радикальной полимеризации. М.: Наука, 1966.
16. Оудиан Дж. Основы химии полимеров. М.: Мир, 1974.
17. Behera G.C., Ramakrishnan S. // Macromolecules. 2004. V. 37, № 26. P. 9814.
18. Sato T., Sato N., Seno M., Hirano T. // J. Polym. Sci. Part A. Polym. Chem. 2003. V. 41, № 19. P. 3038.
19. Sato T., Hashimoto M., Seno M., Hirano T. // Eur. Polym. J. 2004. V. 40, № 2. P. 273.
20. Sato T., Higashida N., Hirano T., Seno M. // J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 2004. V. 42, № 7. P. 1609.
21. Sato T., Arima Y., Seno M., Hirano T. // Polym. Int. 2004. V. 53, № 8. P. 1183.
22. Sato T., Ihara H., Hirano T., Seno M. // Polymer. 2004. V. 45, № 22. P. 7491.
23. Gao C., Yan D. // Prog. Polym. Sci. 2004. V. 29, № 3. P. 183.
24. Рошупкин В. П., Курмаз С. В. // Успехи химии. 2004. Т. 73, № 3. С. 247.
25. Королев Г. В., Батурина А. А., Березин М. П., Курмаз С. В. // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46, № 4. С. 656.
26. Schulz G., Henrici-Olive G., Olive S. // J. Phys. Chem. (BRD). 1961. B. 27. S. 1.
27. Gridnev A., Ittel S. // Chem. Rev. 2001. V. 101, № 12. P. 3611.
28. O'Brien N., McKee A., Sherrington D. C., Slark A. T., Titterton A. // Polymer. 2000. V. 41, № 15. P. 6027.

29. Costello P. A., Martin I. K., Slark A. T., Sherrington D. C., Titterton A. // *Polymer*. 2002. V. 43, № 2. P. 245.
30. Slark A. T., Sherrington D. C., Titterton A., Martin I. K. // *J. Mater. Chem.* 2003. V. 13, № 13. P. 2711.
31. Isaure F., Cormack P. A. G., Sherrington D. C. // *J. Mater. Chem.* 2003. V. 13, № 11. P. 2701.
32. Isaure F., Cormack P. A. G., Sherrington D. C. // *Macromolecules*. 2004. V. 37, № 6. P. 2096.
33. Смирнов Б. Р., Марченко А. П., Королев Г. В. и др. // *Высокомолек. соед. А*. 1981. Т. 23, № 5. С. 1042.
34. Смирнов Б. Р., Марченко А. П., Королев Г. В. // *А. с. 664434 СССР. Бюл. изобретен.* 1980, № 7. С. 29.
35. Порфирины. Спектроскопия, электрохимия, применение. М.: Наука. 1987.
36. Matsumoto A., Yamashita Y., Oiwa M. // *J. Thermoset. Plast. Jpn.* 1993. V. 14, № 1. P. 139.
37. Matsumoto A. // *Advances Polym Sci.* 1995. V. 123. P. 41.
38. Matsumoto A., Okuno S., Aota H. // *Angew. Makromol. Chem.* 1996. № 240. S. 275.
39. Breitenbach J., Preusler H., Karlinger H. // *Monatsh. Chem.* 1948. B. 78, № 3–4. S. 293.
40. Шантарович П. С., Медведев С. С. // *ЖФХ*. 1949. Т. 23. С. 1426.
41. Праведников А. Н., Медведев С. С. // *ДАН СССР*. 1956. Т. 109. С. 579.
42. Королев Г. В., Могилевич М. М., Голиков И. В. // *Сетчатые полиакрилаты: микрогетерогенные структуры, физические сетки, деформационно-прочностные свойства*. М.: Химия, 1995.
43. Korolev G. V., Bubnova M. L. // *ε-Polymers*. 2002. V. 30. P. 1.
44. Королев Г. В. // *Успехи химии*. 2003. Т. 72, № 3. С. 222.
45. Hui A., Hamielec A. E. // *J. Appl. Polym. Sci.* 1972. V. 22, № 3. P. 749.
46. Hussain A., Hamielec A. E. // *J. Appl. Polym. Sci.* 1972. V. 22, № 5. P. 1207.
47. Hamielec A. E., MacGregor J. F., Webb S., Spychaj T. In *Polymer Reaction Engineering / Reichert K.H., Geisler W. Eds. Hüthig & Wepf: N-Y.*, 1986. P. 185.
48. Spychaj T., Hamielec A. E. // *J. Appl. Polym. Sci.* 1991. V. 42, № 8. P. 2111.
49. Campbell J. D., Teymour F., Morbidelli M. // *Macromolecules*. 2005. V. 38, № 3. P. 752.
50. Campbell J. D., Allaway J. A., Teymour F., Morbidelli M. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2004. V. 94, № 3. P. 890.
51. Fisher J. P., Luders W. // *Makromol. Chem.* 1972. B. 155, № 1. S. 239.
52. Meijs G. F., Rizzardo E., Thang S. H. // *Macromolecules*. 1988. V. 21, № 10. P. 3122.
53. Meijs G. F., Rizzardo E. // *Makromol. Chem.* 1990. B. 191, № 7. S. 1545.
54. Meijs G. F., Morton T.C., Rizzardo E., Thang S. H. // *Macromolecules*. 1991. V. 24, № 12. P. 3689.
55. Campbell J. D., Teymour F. // *US Patent 5.986.020 (1999)*.
56. Campbell J. D., Teymour F. // *US Patent 6.265.511 (2001)*.

57. Guan Z. // US Patent 5.767.211 (1998).
58. Hawker C. J., Frechet J. M. J., Grubbs R. B., Dao J. // J. Am. Chem. Soc. 1995. V. 117, № 43. P. 10763.
59. Королев Г. В., Марченко А. П. // Успехи химии. 2000. Т. 69, № 5. С. 447.
60. Weimer M. W., Frechet J. M. J., Gitsov I. // J. Polym. Sci. A. Polym. Chem. 1998. V. 36, № 6. P. 955.
61. Gaynor S. G., Edelman S., Matyjaszewski K. // Macromolecules. 1996. V. 29, № 3. P. 1079.
62. Voit B. // J. Polym. Sci. A. Polym. Chem. 2000. V. 38, № 14. P. 2505.
63. Matyjaszewski K., Gaynor S. G., Muller A. H. E. // Macromolecules. 1997. V. 30, № 23. P. 7034.
64. Matyjaszewski K., Gaynor S. G., Kulfan A., Podwika M. // Macromolecules. 1997. V. 30. P. 5192.
65. Yoo S. H., Yooch T. H., Jho J. Y. // Macromol. Rapid. Comm. 2001. V. 22. P. 1319.
66. Yoo S. H., Lee J. H., Lee J.-C., Jho J. Y. // Macromolecules. 2002. V. 35. P. 1146.
67. Bibiao J., Yang Y., Xiang J., Rongqi Z. // Eur. Polym. J. 2001. V. 37. P. 1975.
68. Bibiao J., Yang Y., Jian D., Shiyang F. // Appl. Polym. Sci. 2002. V. 83, № 7. P. 2114.
69. Hong C. Y., Pan C. Y. // Polymer. 2001. V. 42. P. 9385.
70. Cheng G., Simon P. F. W., Hartenstein M., Muller A. H. E. // Macromol. Rapid. Comm. 2000. V. 21. P. 846.
71. Matyjaszewski K., Gaynor S. G. // Macromolecules. 1997. V. 30, № 23. P. 7042.
72. Matyjaszewski K., Pyun J., Gaynor S. G. // Macromol. Rapid. Comm. 1998. V. 19, № 12. P. 665.
73. Hong C. H., Pan C. Y., Huang Y., Xu Z. D. // Polymer. 2001. V. 42, № 16. P. 6733.
74. Otsu T., Yoshida M., Kuriyama A. // Polym. Bull. 1982. V. 7, № 1. P. 45.
75. Otsu T., Kuriyama A., Yoshida M. // Kobunshi Ronbunshu. 1983. V. 40, № 11. P. 583.
76. Otsu T., Kuriyama A. // Polym. Bull. 1984. V. 11, № 2. P. 75.
77. Otsu T., Matsumoto A. // Advances Polym. 1998. V. 136. P. 75.
78. Otsu T. // J. Polym. Sci. A. Polym. Chem. 2000. V. 38, № 12. P. 2121.
79. Ishizu K., Ohta Y. // J. Mater. Sci. Let. 2003. V. 22, № 9. P. 647.
80. Ishizu K., Kojima T., Ohta Y., Shibuya T. // J. Colloid Interface Sci. 2004. V. 272, № 1. P. 76.
81. Ishizu K., Shibuya T., Park J., Uchida S. // Polym. Int. 2004. V. 53, № 3. P. 259.
82. Ishizu K., Shibuya T., Kawauchi S. // Macromolecules. 2003. V. 36, № 10. P. 3505.
83. Ishizu K., Park J., Ohta Y., Shibuya T. // J. Appl. Polym. Sci. 2003. V. 89, № 9. P. 2490.
84. Ishizu K., Takashimizu C., Shibuya T., Uchida S. // Polym. Int. 2003. V. 52, № 6. P. 1010.

85. *Ishizu K., Khan R. A., Ohta Y., Furo M.* // J. Polym. Sci. A. Polym. Chem. 2004. V. 42, № 1. P. 76.
86. *Ishizu K., Mori A., Shibuya T.* // Polymer. 2001. V. 42, № 18. P. 7911.
87. *Ishizu K., Mori A., Shibuya T.* // Designed Monomers Polymers. 2002. V. 5, № 1. P. 1.
88. *Ishizu K., Mori A.* // Polym. Int. 2001. V. 50, № 8. P. 906.
89. *Ishizu K., Mori A.* // Macromol. Rapid. Comm. 2000. V. 21, № 10. P. 665.
90. *Ishizu K., Ohta Y., Kawauchi S.* // Macromolecules. 2002. V. 35, № 9. P. 3781.
91. *Ishizu K., Shibuya T., Mori A.* // Polym. Int. 2002. V. 51, № 5. P. 424.
92. *Roovers J., Martin J. E.* // J. Polym. Sci. B. Polym. Phys. 1989. V. 27, № 12. P. 2513.
93. *Yamakawa H.* Modern theory of polymer solutions. Harper & Row: New York, 1971.
94. *Schmidt M., Neger D., Burchard W.* // Polymer. 1979. V. 20, № 5. P. 582.
95. *Antonietti M., Bremser W., Schmidt M.* // Macromolecules. 1990. V. 23, № 16. P. 3796.
96. *Schmidt M.* // Macromolecules. 1984. V. 17, № 4. P. 553.
97. *Могилевич М. М.* Окислительная полимеризация в процессах пленкообразования. Л.: Химия, 1977.
98. *Могилевич М. М., Плисс Е. М.* Окисление и окислительная полимеризация непредельных соединений. М.: Химия, 1990.
99. *Суханова Н. А.* Дисс. канд. наук. ИХТИ. Иваново, 1971.
100. *Могилевич М. М., Суханова Н. А., Яблонский О. П. и др.* Изв. вузов. Сер. Химия и хим. технология. 1973. № 12. С. 1898.
101. *Могилевич М. М., Суханова Н. А., Королев Г. В.* Высокомолек. соед. А. 1973. Т. 15, № 7. С. 1478.
102. *Могилевич М. М.* // Успехи химии. 1979. Т. 48, № 2. С. 362.
103. *Кучер Р. В., Тимохин В. И., Шевчук И. П. и др.* Жидкофазное окисление непредельных соединений в окиси олефинов. Киев: Наукова думка, 1986.
104. *Рубайло В. Л., Маслов С. А.* Жидкофазное окисление непредельных соединений. М.: Наука, 1989.
105. *Landolt-Börnstein A.* // Numerical data and functional relationships in science and technology. New series. Group II. V. 13. Berlin et al.: Springer-Verlag, 1984.
106. *Денисов Е. Т.* // Успехи химии. 2000. Т. 69, № 2. С. 166.
107. *Денисов Е. Т., Денисова Т. Г.* // Успехи химии. 2002. Т. 71, № 5. С. 477.
108. *Zimm H., Stockmayer W. H.* // J. Chem. Phys. 1949. V. 17, № 3. P. 1301.
109. *Roovers A., Zhou L-L., Toporowski P. M., et al.* // Macromolecules. 1993. V. 26, № 16. P. 4324.
110. *Mori H., Chang Seng D., Zhang M., Müller A. H. E.* // Prog. Colloid Polym. Sci. 2004. V. 127. P. 9.
111. *Zhang M., Teissier P., Krekhova M., Cabuil V., Müller A. H. E.* // Progr. Polym. Sci. 2004. V. 127. P. 9.
112. *Zhang M., Estournus C., Bietsch W., Müller A. H. E.* // Adv. Functional Mater. 2004. V. 14. P. 871.
113. *Bouhrish S., Abetz V., Müller A. H. E.* // Adv. Polym. Sci. 2004. V. 165. P. 1.

СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ГИПЕРРАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ

Как отмечалось ранее (глава 7), гиперразветвленные полимеры (ГРП) обладают уникальными свойствами, отличающими их от полимеров других классов. Источником этих уникальных свойств является необычная топологическая структура "core-shell" с очень высокой локальной концентрацией концов цепей в периферическом слое макромолекул (shell) и с очень высокой локальной концентрацией узлов разветвления в сердцевине (core). В результате гидродинамический объем макромолекул ГРП по достижении определенной степени разветвленности перестает расти и, начиная с некоторой величины M_n (обычно уже при $M_n > 10^4$), он становится значительно меньше гидродинамического объема линейных макромолекул с тем же значением M_n . Такая компактная упаковка макромолекул ГРП и большое количество свободных концов цепей на периферии является основной структурно-физической причиной проявления уникальных свойств ГРП.

На макроскопическом уровне топологические особенности ГРП проявляются в виде таких свойств, как высокая растворимость и термодинамическая совместимость, высокая сорбционная способность в совокупности со способностью транспортировки веществ-сорбатов в средах, в которых сорбат нерастворим (эта способность позволяет использовать ГРП в качестве наноконтейнеров с высокой локальной концентрацией реагентов). Все эти свойства оказались востребованными в полимерном материаловедении, в медицине, биологии, электронике и других областях. При этом эффективность применения ГРП оказалась столь необычно высокой (улучшение свойств на 100–200 %!), что это привело к *революции в полимерном материаловедении*.

8.1. ТЕРМО- И ФОТООТВЕРЖДАЕМЫЕ НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ ГИПЕРРАЗВЕТВЛЕННЫЕ ПОЛИМЕРЫ [1–52]

ГРП на основе полинепредельных метакрилатов и стиролов, синтез которых описан в разд. 7.2 и 7.3, содержат в макромолекулах двойные связи и, следовательно, могут функционировать в качестве полимеризационноспособных соединений, отверждающихся с образованием густосетчатых макромолекулярных структур (принимая во внимание, что число двойных связей, как правило, составляет не меньше 2 на макромолекулу). Очевидно, что в дан-

ном случае уникальные свойства ГРП позволяют существенно расширить диапазон возможностей химического конструирования полимерных сеток с прогнозируемой топологической структурой и композитов на их основе. При этом речь идет в том числе и о необычных топологических структурах, несвойственных сеткам, образующимся в ходе трехмерной радикальной полимеризации полинепределных метакрилатов или стиролов.

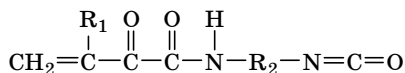
Может показаться, что поскольку в ходе полимеризации последних формирование сетки включает в качестве промежуточной стадии образование разветвлений, топология конечного сетчатого полимера будет одинаковой с полученной на основе ГРП. Однако, на самом деле, в ходе трехмерной радикальной полимеризации полинепределных олигомеров не происходит образование ГРП: из-за слишком большой длины первичных полимерных цепей (10^2 – 10^3 звеньев) сразу же начинается формирование частиц микрогеля, из которых в конечном счете и строится топологическая и морфологическая структура непрерывной полимерной сетки. При использовании же в качестве основного исходного компонента полимеризационноспособных ГРП (обозначим их как ГРП⁺, где "+" представляет собой символ двойной связи) главным топологическим элементом результирующей сетки служат молекулы ГРП⁺ с совершенно иным типом топологической структуры, чем микрогель, сформированным в иных условиях ($P < 10$ звеньев). Микрогель – это жесткая сетчатая структура, состоящая в основном из малых циклов. ГРП⁺ – это топологическая структура, состоящая из цепей, которые расходятся симметрично в трехмерном пространстве от точечного (при $P \leq 3$) или линейного (при $P > 3$) центра симметрии и при этом имеют вид ветвящегося дерева. На периферии частиц микрогеля практически отсутствуют концевые цепи. Периферия ГРП⁺ целиком состоит из концевых цепей, следствием чего и является появление таких уникальных свойств ГРП, как высокая растворимость, высокая адсорбционная способность (и, соответственно, диспергационная активность), высокий уровень устойчивости по отношению к агрегатообразованию (ГРП не агрегируют даже в концентрированных растворах).

Очевидно, что преимущества ГРП⁺ как исходных сеткообразующих веществ в еще большей степени будут проявляться в полимерных композитах, в особенности с высокими степенями наполнения и высокой степенью дисперсности наполнителей (накомпози́ты), когда агрегация частиц наполнителя крайне нежелательна. Диспергационная активность ГРП⁺ в этом случае будет обеспечивать дезагрегационные процессы и равномерность объемного распределения дисперсной фазы.

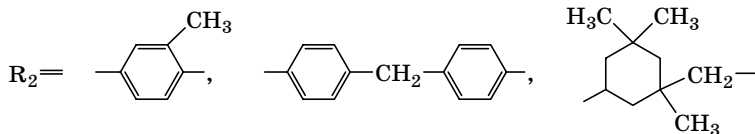
Поэтому неудивительно, что наряду с синтезом ГРП⁺ из полиненасыщенных мономеров (см. разд. 7.2 и 7.3), который пока

не реализован в промышленном масштабе, появилось большое число работ, направленных на разработку способов модификации хорошо охарактеризованных, изученных и стандартно воспроизводимых ГРП промышленных марок с целью превращения их в ГРП⁻. Ниже рассмотрены наиболее значимые работы такого рода.

Во многих случаях [2–10] в качестве базового ГРП для модификации был выбран алифатический гиперразветвленный полиэфир с гидроксильными функциональными группами, в частности ГРП Boltorn марки H20 (фирма Perstorp, Швеция) с двумя поколениями разветвлений с коэффициентом разветвления, равным 2, имеющий 16 гидроксильных групп в макромолекуле, пригодных для последующей модификации путем присоединения (мет)акриловых мономеров, содержащих в молекулах карбоксильные, ангидридные, хлорангидридные, изоцианатные или любые другие атомные группы, способные присоединяться к гидроксилам. В качестве модификаторов фигурировали (мет)акриловая кислота, ее хлорангидрид, аддукты диизоцианатов с оксиэтил(мет)акрилатом. Последние синтезировались специально для этой цели в присутствии катализаторов реакции уретанообразования при соотношении компонентов 2 : 1, обеспечивающем преимущественное образование монозамещенного аддукта формулы:



где $\text{R}_1 = \text{H}$ или CH_3 ,



В работах [3, 5, 6] в макромолекулы ГРП⁻ дополнительно были введены карбоксильные группы, нейтрализованные затем триэтиламином, с целью получения стабильных водных дисперсий ГРП⁻. Последние использовались в экологически чистых защитных покрытиях. Методом электронной микроскопии были измерены [5] размеры частиц ГРП⁻ в водной дисперсии, лежащие в интервале 30–125 нм. Измерение размера частиц методом светорассеяния от лазерного источника [6] привело к результату 43–237 нм, что достаточно хорошо согласуется с данными электронной микроскопии. Применение ГРП⁻ в качестве полимера-основы водоэмульсионных фотоотверждающихся составов, имеет существенное преимущество по сравнению с известными коммерческими составами – значительно более низкую вязкость, что позволяет использовать более концентрированные водные дисперсии [6].

В другом случае одна часть гидроксильных базового ГРП использовалась для присоединения уретанакрилатных групп, а другая – этерифицировалась ненасыщенной жирной кислотой [2]. Такие ГРП⁺, содержащие в макромолекулах два типа двойных связей, с небольшой добавкой (20 % мас.) диакрилата гександиола были использованы в качестве фотоотверждаемых тонкослойных покрытий. При этом двойные связи ненасыщенной жирной кислоты дают дополнительный вклад в густосетчатую структуру полимеризата. В присутствии кислорода воздуха этот вклад реализуется по механизму окислительной полимеризации соединений аллильного типа (см. разд. 2.4.2).

Уретанакрилированный ГРП⁺ представляет собой при комнатной температуре белый порошок, расплав которого имеет очень высокую вязкость [4]. Последняя резко уменьшается в присутствии малых добавок диакрилата гександиола и при 20 % (мас.) добавки достигает значений, приемлемых для использования в качестве фотоотверждающих тонкослойных покрытий. Одновременно эта добавка повышает твердость и температуру стеклования отвержденного покрытия, но снижает скорость отверждения (W) и предельную конверсию (C_{lim}). Для увеличения W и C_{lim} проводилась дополнительная модификация базового ГРП ангидридами щавелевой и фталевой кислот.

При исследовании процесса фотоотверждения уретанакрилированных ГРП методами ИК-спектроскопии, термомеханики и физико-механики было установлено, что реакционная способность ГРП⁺ очень высокая (при этом кислород воздуха не оказывает заметного ингибирующего действия), а полученные отвержденные тонкослойные покрытия обладают хорошими физико-механическими свойствами (твердость, гибкость) и стойкостью к действию растворителей [7].

Были синтезированы серии образцов ГРП⁺ с различной степенью акрилирования на основе базовых ГРП различной молекулярной массы [8]. Все полученные уретанакрилаты представляли собой светло-желтые вязкие жидкости, вязкость которых возрастает с увеличением числа акрилатных групп в расчете на макромолекулу. Синтезированные ГРП⁺ охарактеризованы методами ИК- и ПМР-спектроскопии и гель-хроматографии. Реологические свойства были изучены в составах с добавкой 25 % (мас.) диметакрилата бутандиола, обнаруживших поведение типичной ньютоновской жидкости, что интерпретировано как отсутствие заметной агрегации макромолекул ГРП⁺ за счет макромолекулярных связей. Свойства фотоотвержденных составов были изучены методом динамического механического анализа. Оказалось, что температура стеклования и модуль упругости в высокоэластическом состоянии (пропорциональный густоте сетки) возрастают с увеличением числа

акрилатных групп на макромолекулу ГРП⁻. Предельная конверсия C_{lim} (определявшаяся по остаточной ненасыщенности) с увеличением степени акрилирования, наоборот, снижается.

Модификация базовых гидроксилсодержащих ГРП акрилоилхлоридом и метакриловым ангидридом описана в работе [11]. Кинетика фотополимеризации полученного ГРП⁻ изучена методами калориметрии (специальный дифференциальный сканирующий фотокалориметр) и ИК-спектроскопии (мониторинг, быстродействующий спектрометр с Фурье-преобразователем). Исследованы свойства фотополимеризата, включая твердость и внутренние напряжения. Отличительной особенностью данного ГРП⁻ является высокое значение предельной конверсии.

Чрезвычайно перспективный вариант ГРП⁻ типа уретанакрилатов, хорошо совмещающихся с полипропиленом, синтезирован в работе [12]. После фотоотверждения ГРП⁻ в полипропиленовой матрице оказалось, что свойства полипропилена существенно улучшились: добавка всего 5 % (мас.) ГРП⁻ не только заметно снизила хрупкость, но и к тому же несколько увеличила прочность при растяжении. Детальное структурно-физическое исследование с применением комплекса самых современных методов показало, что добавки ГРП⁻ локализованы в матрице в виде очень равномерно распределенных в объеме наноразмерных частиц, играющих роль зародышей кристаллической фазы и таким образом уменьшающих размеры сферолитов. При этом до фотоотверждения добавки ГРП⁻ играют роль временного пластификатора, существенно уменьшающего вязкость расплава полипропиленовых составов, что оказывает положительное влияние при их формировании.

Наряду с модификацией базовых гидроксилсодержащих ГРП быстро развивается и другое направление – прямой синтез ГРП⁻ [13]. Варьированием соотношения сомономеров в исходной смеси был получен набор ГРП⁻ с различной степенью разветвленности. В другой работе [14], аналогичным методом, ГРП⁻ были синтезированы непосредственно на поверхности углеродных нанотрубок в виде тонкослойного покрытия. Родоначальник применения механизма ATRP для синтеза гиперразветвленных структур К. Матьяшевский использовал полученные таким образом ГРП⁻ для синтеза макромолекул усложненной архитектуры, прививая к двойным связям ГРП⁻ длинные линейные цепи [15]. В результате удалось получить звездообразные макромолекулы с ГРП сердцевинной.

Прямой синтез ГРП⁻ по реакции Михаэля из триметилпропантриакрилата и пиперазина описан в работах [16, 17]. Полученные ГРП⁻ в зависимости от соотношения компонентов в исходной смеси имеют различную степень амфифильности и растворимость в

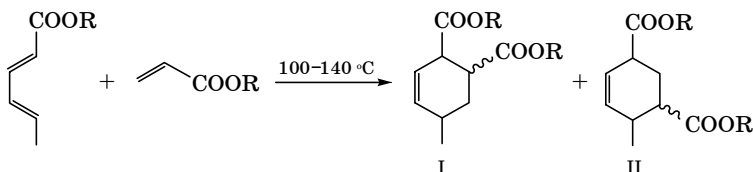
ацетоно-водных растворах. Они использованы для получения частиц микрогеля путем фотополимеризационного отверждения дисперсий ГРП⁻. В другой работе реакция Михаэля была использована для модификации поверхности ультрадисперсного силикагеля (повидимому, применительно к полимерным нанокомпозитам) тонкослойным покрытием на основе ГРП⁻ [18]. Поверхность силикагеля предварительно обрабатывалась γ -аминопропилтриэтоксисиланом с целью прививки к ней аминогрупп, к которым затем по реакции Михаэля присоединялись акрилатные группы.

ГРП⁻ типа ароматических полиэфиров были синтезированы на основе трехкомпонентной смеси: хлорангидрида трикарбоновой ароматической кислоты (1,3,5-трихлорформилбензол), диола (полиэтиленгликоль с варьировавшейся длиной окситиленового блока) и гидроксилсодержащего акрилата (2-гидроксиэтилакрилат) [9, 19]. Получена серия ГРП⁻ с различной длиной цепочек между соседними точками разветвлений (межузловые цепи). Детально исследованы их свойства. Декларировано их назначение в качестве фотоактивных прекурсоров.

Следует особо отметить, что метод синтеза полиэфиров на основе трехкомпонентной смеси, когда один из компонентов – ненасыщенный монофункциональный, служит, с одной стороны, регулятором длины цепи и, с другой стороны, носителем концевой двойной связи в цепях образующегося полиэфира, был впервые предложен А. А. Берлиным в 1950-х гг. [302]. Этим методом (удачно названным "конденсационной теломеризацией") синтезировали полиэфиры с короткими цепочками (олигоэфиры). В качестве монофункциональных неопределенных мономеров в основном использовались акриловая или метакриловая кислоты и их хлорангидриды.

Описано применение ГРП⁻ для синтеза на их основе топологически усложненных макромолекулярных структур [20, 21], а также использование процесса фотоотверждения ГРП⁻ в голографии [22] и для получения полимерных изделий микроскопических размеров (microfabrications) [23].

В заключение настоящего раздела приведем описание еще одного метода прямого синтеза ГРП⁻ [24]. Этот метод основан на реакции присоединения по механизму Дильса – Альдера между эфирами сорбиновой и акриловой кислот, представленной следующей схемой:



Оказалось, что эта реакция при 100–140 °С протекает без образования побочных продуктов (спонтанная радикальная полимеризация акрилата подавляется подбором соответствующей дозировки ингибитора). Сначала образуются два изомера (I и II): эфиры 4-метилциклогексен-5-1,2-дикарбоновой и 4-метилциклогексен-5-1,3-дикарбоновой кислот, дальнейшее превращение которых приводит в конечном счете к образованию молекул ГРП⁺ с акрилатными двойными связями на концах цепей. Использовались акрилаты A_n с числом двойных связей в молекулах $n = 2, 3$ и 4 (A_2 , A_3 , A_4) и сорбаты S_m с функциональностью $m = 3, 4$ и 6 . Для каждой пары $A_n + S_m$ было выявлено соотношение компонентов, при котором ГРП⁺ получается с высоким выходом без гелеобразования.

Процесс синтеза ГРП⁺ из $A_n + S_m$ в блоке оказался недостаточно технологичным, и был разработан эмульсионный вариант метода, применявшегося ранее для процессов, основанных на реакции Дильса – Альдера [303, 304]. Оказалось, что в водной эмульсии при 90–95 °С процесс протекает с той же скоростью, что и в блоке при 140 °С, завершается за 18–20 ч и имеет хорошую воспроизводимость. При этом ГРП⁺ с удовлетворительной степенью разветвленности и с высоким содержанием акрилатных двойных связей (23–26 %) получаются только для исходных смесей $A_3 + S_4$ ($M_n = 2300$ – 3200 , $M_w = 9700$ – 13100).

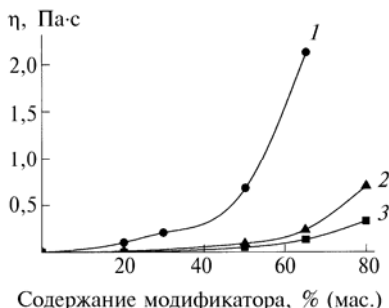
Синтезированные таким образом ГРП⁺ после характеристики методами химического анализа и ГПХ апробировались для практического применения.

Применение ГРП⁺ в качестве добавок, снижающих вязкость исходных композиций, предназначенных для фотоотверждения с целью получения тонкослойных покрытий

На рис. 8.1 представлена вязкость (измеренная при 25 °С) композиций дипропиленгликольдиакрилат + модификатор в зависимости от концентрации добавки модификатора, используемого для уменьшения хрупкости покрытий. Кривая 1 – для наиболее эффективного стандартного модификатора, полиэфиракрилата

Рис. 8.1. Зависимость вязкости композиций дипропиленгликольдиакрилат + модификатор от концентрации добавки модификатора для различных модификаторов:

1 – Ebecryl EB-1870; 2 – S_3A_2 -НВАРЕ;
3 – S_4A_3 -НВАРЕ. $T = 25$ °С



с 6-ю акрилатными группами на молекулу с $M_n = 2790$ и $M_w = 7650$ (фирменная марка Ebecryl EB-1870), кривые 2, 3 – для ГРП⁻ с $A_n = 2$, $S_m = 3$ ($M_n = 1530$, $M_w = 3700$) и с $A_n = 3$, $S_m = 4$ ($M_n = 3050$, $M_w = 9400$) соответственно. Видно, что вязкость композиций с ГРП⁻ несоизмеримо ниже, чем с лучшим из фирменных модификаторов, при одинаковой хрупкости отвержденных покрытий.

Оказалось, что аналогичный эффект ГРП⁻ наблюдается и для композиций на основе чрезмерно высоковязких акрилатов типа бисфенол-А-эпоксикарилатов и уретанакарилатов. В этом случае удалось получить композиции с приемлемым уровнем вязкости, применяя 65–70 % (мас.) добавки ГРП⁻, что оказалось возможным благодаря уникальным свойствам ГРП – сверхвысокой растворимости и термодинамической совместимости.

ГРП⁻ как агент, уменьшающий ингибирующее действие кислорода воздуха при фотоотверждении

Оказалось, что в присутствии ГРП⁻ фотоотверждение олигоэфиракрилатных композиций в тонких пленках протекает без образования липкого поверхностного слоя, свойственного всем без исключения композитам такого типа. Даже в тех случаях, когда ГРП⁻ содержал всего 4 акрилатные двойные связи в молекуле, липкий слой не появлялся (максимальное содержание акрилатных групп в синтезированных ГРП⁻ равнялось 13 на макромолекулу). Замена ГРП⁻ на обычный (неразветвленный) олигоэфиракрилат с 6-ю акрилатными группами в молекуле не приводила к исчезновению липкого слоя, образующегося из-за ингибирования полимеризационного процесса кислородом воздуха. Поэтому можно полагать, что ГРП⁻ обладают способностью концентрироваться на поверхности пленок либо в виде мономолекулярного слоя с очень плотной упаковкой, препятствующей доступу кислорода в полимеризационную систему, либо же просто создавая такую высокую локальную концентрацию двойных связей на поверхности, что сеткообразование в этой зоне протекает с более высокой скоростью, чем деструктивные окислительные процессы с участием кислорода.

ГРП⁻ как агент, снижающий уровень внутренних напряжений в полимерных покрытиях

Причиной возникновения внутренних напряжений является контракция (усадка) при полимеризации, величина которой тем выше, чем больше концентрация двойных связей в исходной композиции (или чем ниже молекулярная масса, приходящаяся на 1 двойную связь, называемая double-bond equivalent weight, сокращенно DBEW). Практика показывает, что безопасному уровню

внутренних напряжений отвечает контракция $\Delta C = 4-6\%$, свойственная, например, фотоотверждаемым (по катионному механизму) эпоксидным композициям. Превышение этого уровня обычно приводит к нарушению адгезионного сцепления с подложкой, к растрескиванию, к уменьшению долговечности. Для неразветвленных олигоэфиракрилатов, в частности для дипропиленгликольдиакрилата, $\Delta C = 12\%$. Добавка 80 % (мас.) ГРП⁻ с $n = 2$, $m = 3$ (табл. 8.1) снижает в этом случае ΔC до 4,7% при приемлемом уровне вязкости композиции ($< 1 \text{ Па} \cdot \text{с}$).

ГРП⁻ как присадка для увеличения адгезии

Было обнаружено, что добавки ГРП⁻ в случае фотоотвержденных покрытий на основе дипропиленгликольдиметакрилата существенно увеличивают прочность адгезионных соединений с алюминиевыми и полиэтилентерефталатными подложками. При этом нарушение адгезионного соединения не происходит даже в тех случаях, когда $\Delta C = 9\%$ (для ГРП⁻ с $n = 2$, $m = 3$) и даже $\Delta C = 10-11\%$ (для ГРП⁻ с $n = 3$, $m = 4$) (табл. 8.1).

Кроме того, покрытия, содержащие ГРП⁻, имеют необыкновенно ровную глянцевую поверхность. Твердость покрытий снижается с увеличением концентрации ГРП⁻ и при очень больших добавках ($> 70\%$ мас.) становится ниже приемлемого стандартного уровня. Поэтому составы с большим содержанием ГРП⁻ рекомендуются для практического использования там, где не требуется высокий уровень твердости: в качестве фотоотверждаемых грунтовок и типографских красок.

8.2. ЦЕЛЕВОЕ ФОРМИРОВАНИЕ ПРАКТИЧЕСКИ ВОСТРЕБОВАННЫХ СВОЙСТВ ГИПЕРРАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ

Чрезвычайное разнообразие вариантов практического применения ГРП, отраженное в табл. 8.7, базируется на столь же разнообразном ассортименте используемых ГРП, поскольку каждый конкретный вариант практического применения требует наличия у ГРП вполне конкретных свойств, определяемых химической и топологической структурой гиперразветвленных макромолекул. Поэтому уделяется очень большое внимание исследованиям, касающимся идентификации тех химических и топологических структурных элементов ГРП, которые контролируют то или иное свойство. С этой целью исследуется связь "структура \rightarrow свойство" в рядах ГРП с последовательно варьируемыми структурными параметрами, в первую очередь такими, как тип функциональных групп, длина и гибкость межузловых цепей, число поколений (см. рис. 7.1), молекулярно-массовые характеристики макромо-

лекул. В этом направлении накоплен достаточно большой объем конкретной информации, позволяющий уже сейчас сделать некоторые обобщения, полезные для разработки методов формирования именно тех свойств, которые необходимо иметь ГРП для успешного применения в данной практической области.

Информация такого рода приведена ниже на примере базовых, производимых в промышленных масштабах ГРП двух типов: Boltorn (фирма Perstorp Speciality Chemicals AB, Швеция с филиалом в США, Perstorp Polyols Inc.) и Hybrane (фирма DSM Fine Chemicals, Нидерланды).

8.2.1. ЗАВИСИМОСТЬ "СТРУКТУРА – СВОЙСТВО" ГИПЕРРАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИЭФИРОВ BOLTORN [301]

Химическая структура ГРП полиэфиров Boltorn серии "Н" представлена на схеме:

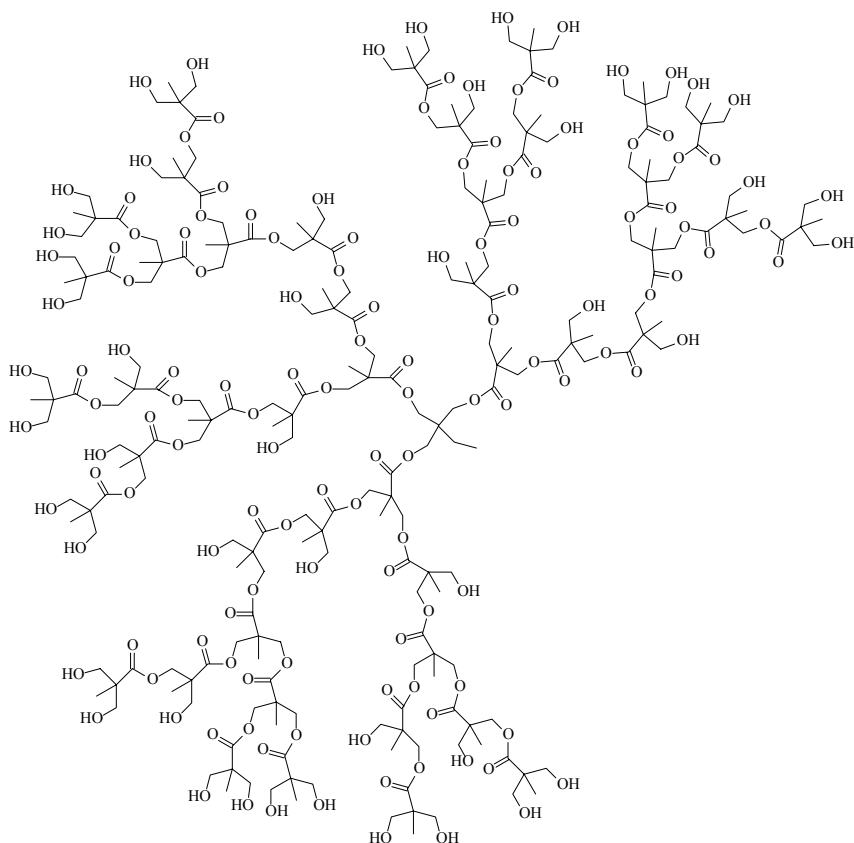
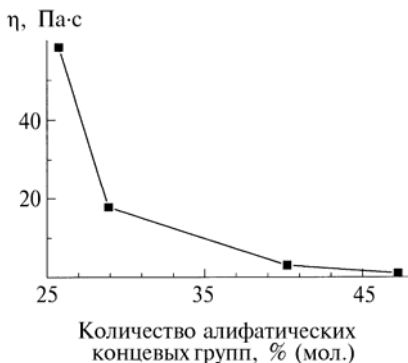


Рис. 8.2. Влияние частичного замещения гидроксильных групп в полиэфире Н20 алифатическими концевыми группами на вязкость при 23 °С



Серия включает базовые марки Н20, Н30 и Н40, различающиеся числом поколений ($Z = 2, 3$ и 4 соответственно), числом функциональных групп ОН ($\Phi = 16, 32$ и 64), величиной M_w (2100, 3500 и 5100), полидисперсностью M_w/M_n (1,3; 1,5 и 1,8), температурой стеклования T_g (31, 38 и 42 °С)

и вязкостью (η) расплава при 110 °С (7, 40 и 110 Па · с). Каркас макромолекул типа Boltorn синтезирован поликонденсацией мономера АВ₂ (2,2-диметилпропионовой кислоты (МПК)) по реакции этерификации. Совокупное влияние факторов Z , Φ , M_w и M_w/M_n проявляется в незначительном (но тем не менее систематическом) повышении T_g и в очень сильном росте вязкости при одновременном увеличении Z , Φ , M_w и M_w/M_n . Очень сильное изменение T_g , η и растворимости ГРП серии "Н" обнаружено при частичном замещении гидроксильных групп на другие функциональные группы. Так, например, частичная этерификация ОН-групп в Н20 алифатической монокарбоновой кислотой приводит к очень сильному уменьшению T_g и η . Количественно зависимость измеренной вязкости от содержания этерифицированных гидроксильных групп (% мол.) представлена на рис. 8.2 и в табл. 8.1.

В табл. 8.2 приведены данные по влиянию частичного (25 % мол.) замещения гидроксильных групп в полиэфире Boltorn Н30 алифатическими концевыми группами с 8-ю углеродными атомами (условное обозначение Н30 25 % С8). Для сравнения там же приведены данные о растворимости незамещенных ГРП серии "Н". Графы "гель" и "сорбция" обозначают, что при взаимодействии с данным растворителем происходит достаточно сильное набухание, сопровождающееся переходом в гелеобразное состояние ("гель") или лишь незначительное набухание ("сорбция").

Таблица 8.1

Влияние частичного замещения гидроксильных групп в полиэфире Boltorn Н20 алифатическими концевыми группами на T_g

Замещение, мол. %	0	10	25	50	60
T_g , °С	31	12	5	-15	-30

Таблица 8.2

Влияние 25 %-го замещения гидроксидов в полиэфире Boltorn H30 алифатическими концевыми группами C8 на растворимость

Растворитель	Полная растворимость	Частичная растворимость	Гель	Сорбция	Отсутствие растворимости
Метанол	H30 25 % C8, H40, H30	H20 (<8 %)	—	—	—
Этанол	H30 25 % C8	H40 (<20 %)	H30, H20	—	—
Триэтилен-гликоль	—	H40, H30, H30 25 % C8 (<20 %)	H20	—	—
Ацетонитрил	H30 25 % C8	—	—	H20, H30, H40	—
N-метилпирролидон	H30 25 % C8, H40, H30, H20	—	—	—	—
Ацетон	H30 25 % C8, H40, H30, H20 (<20 %)	—	—	—	—
Метилэтил-кетон	H30 25 % C8	H40 (<20 %)	H30, H20	—	—
Хлороформ	H30 25 % C8	—	—	H20, H30, H40	—
Толуол	H30 25 % C8	—	—	—	H20, H30, H40
Ксилол	—	H30 25 % C8 (>15 %)	—	—	H20, H30, H40
Гептан	—	—	—	—	H30 25 % C8, H20, H30, H40

Замещение гидроксидов в ГРП серии "Н" длинными алифатическими цепями, способными к кристаллообразованию, приводит к появлению вместо T_g выраженной температуры плавления, свидетельствующей о появлении кристаллической фазы (рис. 8.3). Влияние частичного замещения гидроксидов в полиэфире Boltorn H20 алифатическими цепями различной длины на реологические свойства (закон изменения η с ростом скорости деформирования) представлено на рис. 8.4.

Из рис. 8.4 видно, что расплав исходного полиэфира Boltorn H20 ведет себя как псевдотиксотропная (неньтоновская) жидкость. Разрушение тиксотропной структуры происходит лишь при больших скоростях деформирования (кривые 1 и 2 рис. 8.4). Очевидно, что причиной тиксотропии является сильное межмолекулярное

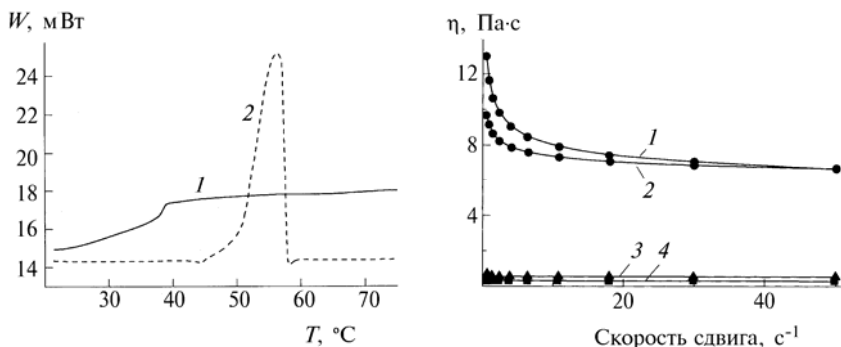


Рис. 8.3. Кривые ДСК для исходного (1) полиэфира Н30 и с полным замещением гидроксидов длинными алифатическими цепями C_{22} , способными к кристаллообразованию (2)

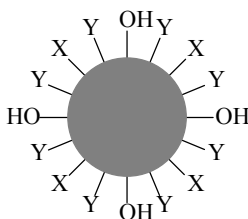
Рис. 8.4. Реологическое поведение расплавов ($T = 110^\circ\text{C}$) исходного полиэфира Н20 (кривые 1 и 2) и полиэфира Н20 с частичным замещением короткими (кривая 3, замещение 50 % мол.) и средне-длинными (кривая 4, замещение 40 % мол.) алифатическими цепями

взаимодействие за счет водородных связей, образуемых гидроксилами. Замещение $\approx 50\%$ (мол.) гидроксидов неполярными алифатическими цепями приводит к идеально ньютоновскому поведению (кривые 3 и 4 на рис. 8.4). Обнаружено, что с увеличением Z , Φ и M_w (при переходе от полиэфира Н20 к полиэфире Н40) отклонение от ньютоновского поведения уменьшается. Возможно, что главной причиной этого является увеличение конформационных возможностей макромолекулярных ветвей, несущих ОН-группы, при их удлинении (а следовательно, и повышении гибкости) с ростом Z . В этом случае из-за накопления большого числа гидроксидов на периферии макромолекул ГРП появляется дополнительная возможность внутримолекулярной реализации водородных связей вместо межмакромолекулярных за счет втягивания периферических гидроксидов внутрь макромолекул.

В результате частичного замещения гидроксидов в ГРП серии Boltorn "Н" их востребованные практикой свойства удастся варьировать в широких пределах в соответствии с требованиями области применения. Основные направления такого варьирования отражены на схеме 8.1.

В случае X – полимеризационноспособная двойная связь основное направление практического применения (мет)акрилатсодержащих ГРП серии Boltorn "Н" (обозначим их как ГРП-Н(М)А) – служить в качестве основного связующего или в качестве реакционноспособного (временного) пластификатора в лакокрасочных

**Схема 8.1. Ассортимент модифицированных ГРП серии Boltorn "Н"
применительно к конкретным направлениям их практического
использования**



X – группа ненасыщенной жирной кислоты	→ Сочетание с алкидными смолами (лаки, краски)
X – акрилатная группа	→ Фото- и радиационно-отверждаемые композиции
X – эпоксидная группа	→ Модифицирующая добавка для эпоксидных смол
X – винильная группа	→ Сочетание с ненасыщенными полиэфирными смолами (включая виниловые эфиры)
X – изоцианатная группа	→ Полиуретаны
X – привитая полиолефиновая цепь	→ Агенты, улучшающие совместимость компонентов в полимерных композициях (компатибилизаторы)
Y – нереакционноспособная функциональная группа	→ Регуляторы полярности, вязкости
Y – ионогенная группа	→ Водно-дисперсионные полимерные системы

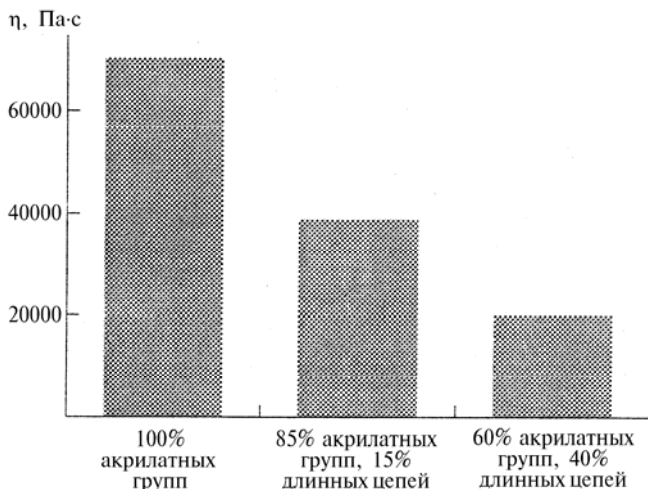
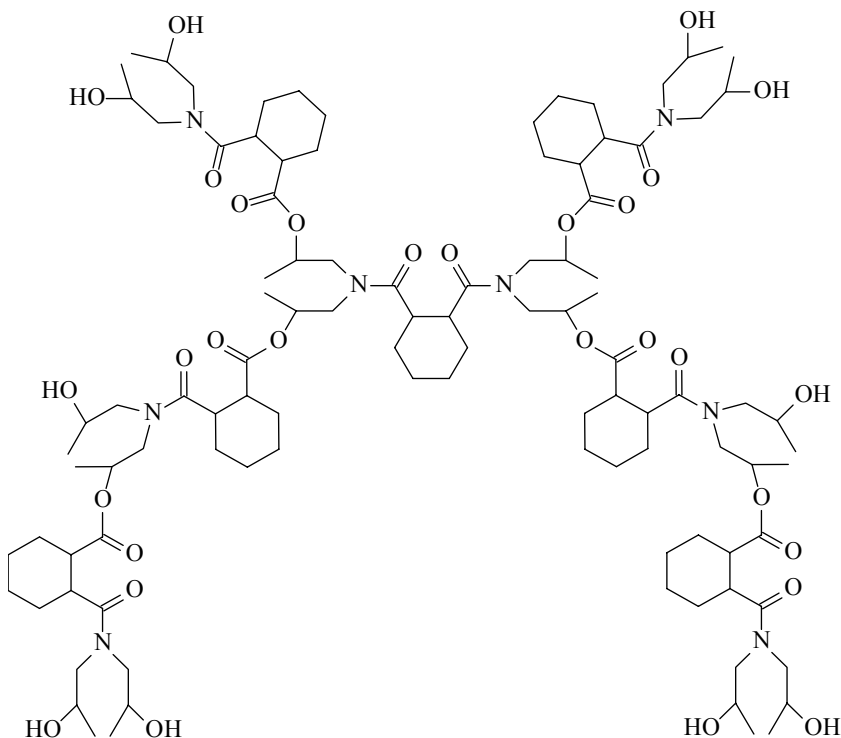


Диаграмма 8.1

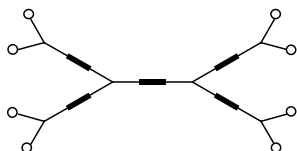
составах и полимерных композитах. Поэтому важную роль играют реологические свойства самого ГРП: необходимо иметь достаточно низкую вязкость. Оказалось, что вязкость ГРП-Н(М)А можно очень сильно снизить, если часть гидроксильных в исходном ГРП-Н наряду с (мет)акрилатными заместить на длинные алифатические цепи (диаграмма 8.1).

8.2.2. ЗАВИСИМОСТЬ "СТРУКТУРА-СВОЙСТВО" ГИПЕРРАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИЭФИРАМИДОВ HYBRANE

Химическая формула базового полиэфирамида семейства ГРП под общим названием Hybrane и его структурная схема представлены ниже:



Структурная схема:



- — повторяющееся звено или основной блок (В)
- — узел разветвления
- — концевая функциональная группа (Ф)

Таблица 8.3

**Влияние степени этерификации ОН-групп додекановой кислотой
на температуру стеклования базового полиэфирамида Hybrane**

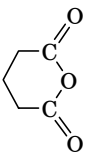
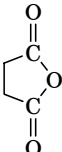
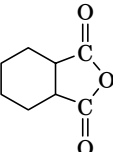
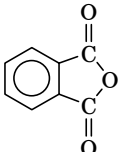
Степень замещения, % (мол.) $T_g, ^\circ\text{C}$	0	20	40	60	80	100
	81	45	20	-4	-19	-36

ГРП семейства Hybrane в зависимости от конкретной марки имеют величину M_n от 10^3 до $5 \cdot 10^3$ (ММР – широкое) и представляют собой при нормальных условиях ($T \approx 20^\circ\text{C}$) либо вязкие жидкости, либо твердые легкоплавкие смолы, растворимые в большинстве органических растворителей умеренной полярности. В неполярных (углеводороды) или сильно полярных растворителях (вода) они растворяются только после соответствующей модификации. Эти ГРП стабильны до 250°C , гидролизуются в воде при $\text{pH} = 5\div 9$, обладают выраженной способностью к биодеградацией. Путем варьирования набора функциональных групп Φ , химической структуры повторяющегося звена и величины M_n удается существенно влиять на следующие свойства: растворимость и термодинамическую совместимость, T_g , поверхностную активность (при использовании в качестве ПАВ) и на реологические свойства. Варьирование набора Φ осуществляется этерификацией гидроксильных базового ГРП следующими кислотами: жирные кислоты, бензойная, метакриловая и функционализированные кислоты. В тех случаях, когда требуется растворимость в воде, специально синтезируются ГРП с концевыми функциональными группами $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ или $-\text{COOH}$. В табл. 8.3 приведен пример влияния частичного замещения гидроксильных в базовом ГРП путем этерификации жирной (додекановой) кислотой на величину T_g .

На рис. 8.5 представлена зависимость вязкости (η) расплава от температуры для базового ГРП Hybrane, в котором 50 % гидроксильных этерифицированы стеариновой кислотой.

Таблица 8.4

**Влияние химической структуры повторяющегося звена
на температуру стеклования полиэфирамидов Hybrane**

Ангидрид дикарбоновой кислоты				
$T_g, ^\circ\text{C}$	19	41	70	95

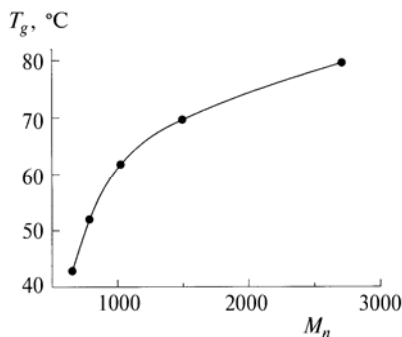
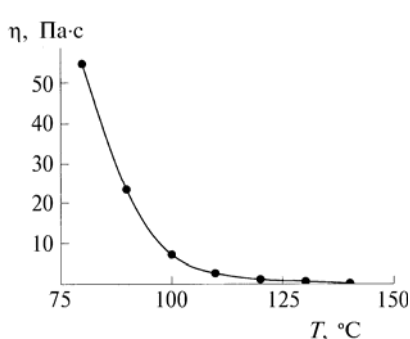


Рис. 8.5. Реологические свойства базового ГРП Нубране, модифицированного этерификацией стеариновой кислотой (степень этерификации 50 % мол.)

Рис. 8.6. Влияние M_n на величину T_g ГРП Нубране на основе 1,2-циклогександикарбоновой кислоты

Влияние химической структуры повторяющегося звена на свойства ГРП семейства Нубране иллюстрирует таблица 8.4, в которой приведены данные по изменению строения повторяющегося звена путем варьирования одной из двух его составных частей – фрагмента ангидрида кислоты (синтез базового полиэфирамида осуществляется взаимодействием диизопропаноламина с ангидридом 1,2-циклогександикарбоновой кислоты).

Зависимость T_g от величины M_n на примере полиэфирамидов Нубране на основе ангидрида 1,2-циклогександикарбоновой кислоты представлена на рис. 8.6.

Варьирование химической структуры повторяющегося звена влияет также и на растворимость ГРП семейства Нубране. Ниже на диаграмме 8.2 представлена зависимость растворимости в воде



Диаграмма 8.2

Таблица 8.5

Сравнение вязкости растворов одинаковой концентрации (50 %) полиэфирамида Hybrane (H) и линейных аналогов (L)

Полимер	L-C	H-C	L-D	H-D
Вязкость, Па · с	6	0,8	3	0,2

от состава ангидридных фрагментов полиэфирамида (фрагмент ангидрида 1,2-циклогександикарбоновой кислоты в базовом ГРП последовательно замещается на фрагмент ангидрида янтарной кислоты, а циклические фрагменты замещаются линейными).

Особую роль в практическом применении полиэфирамидов Hybrane играет их низкая, по сравнению с линейными аналогами, вязкость в растворах и композициях. Это позволяет использовать их без технологических осложнений даже в очень высоких концентрациях. В табл. 8.5 сравниваются вязкости 50 %-х растворов двух ГРП марок H-C и H-D с вязкостью их линейных аналогов L-C и L-D.

Низкая вязкость полиэфиров Hybrane по сравнению с их линейными аналогами (что является общим свойством, присущим в большей или меньшей степени всем известным ГРП) открывает широкие возможности технологического применения этих ГРП, особенно в лакокрасочных составах и полимерных композитах.

При определенном соотношении гидрофильных и гидрофобных групп Φ в макромолекулах полиэфирамидов семейства Hybrane они приобретают свойства поверхностно-активных веществ (ПАВ), причем очень высокоактивных. Например, при этерификации части гидрофильных групп (гидроксильных) в базовом полиэфирамиде жирной кислотой с гидрофобной цепочкой C_{11} (додекановой) он становится чрезвычайно высокоактивным ПАВ (табл. 8.6).

Из табл. 8.6 следует, что активность ПАВ данного типа, мером которой служит поверхностное натяжение, чрезвычайно велика – эффект двукратного понижения последнего достигается уже при $[ПАВ] \approx 10^{-2} \%$ (!). Высокая эффективность гиперразветвленных ПАВ в отличие от ПАВ других типов определяется следующими факторами: очень высокой локальной концентрацией полярных и

Таблица 8.6

Зависимость поверхностного натяжения водных растворов гидрофильных полиэфиров Hybrane от концентрации

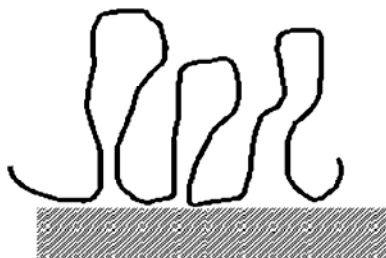
Поверхностное натяжение, мН/м	73	60	40	32	32	32
Концентрация ПАВ, % (мас.)	0	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}	1,0

неполярных групп в объеме одной макромолекулы; возможностью управлять соотношением этих групп в макромолекуле в аспекте их оптимального баланса; низкой критической концентрацией мицеллообразования (параметр ККМ).

Соотношение гидрофильных и гидрофобных групп в макромолекулах является главенствующим фактором в определении еще одного свойства ГРП семейства Hybrane – способности адсорбироваться на поверхности твердых тел (включая полимеры) в виде чрезвычайно высокоплотных пленок (речь идет о плотности заполнения поверхности). Сплошное заполнение поверхности (без дефектов типа оголенных микроучастков), контролируемое современными методами, наблюдается уже при толщинах пленки 7–10 нм. Аналогичное заполнение в случае линейных полимеров достигается лишь при толщинах 10–20 мкм, т. е. в ≈ 1000 раз (!) больше. Такая высокая кроющая способность является универсальным свойством ГРП и связана с их топологическими отличиями, иллюстрируемыми схемой 8.2.

В заключение настоящего раздела отметим области, в которых оказались востребованными свойства полиэфирамидов семейства Hybrane, а также потенциальные области их практического использования. Hybrane-ГРП уже используются в качестве материалов для электроники и микроэлектроники, для окрашивания (в виде наноконтейнеров для молекул красителей), в качестве полимерных материалов стоматологического назначения, как химикаты в текстильной, бумажной и нефтяной промышленности в качестве детергентов, в производстве средств личной гигиены. Hybrane-ГРП в перспективе предполагается использовать также в качестве адгезивов, носителей (подложек) для катализаторов,

Схема 8.2. Сравнение механизмов адсорбции на твердых поверхностях линейных и гиперразветвленных полимеров



Линейный полимер: образование петель, вследствие чего лишь малая доля сегментов принимает участие во взаимодействии с поверхностью



ГРП: отсутствие петель и поэтому высокая плотность заполнения поверхности даже в мономолекулярном слое

вспенивающих и антивспенивающих агентов, эмульгаторов и де-эмульгаторов, реологических добавок, диспергаторов, увлажнителей, ускорителей технологических процессов и др.

8.3. ОСНОВНЫЕ ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ГИПЕРРАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ

Сейчас трудно назвать область, куда не успели бы уже проникнуть ГРП с неизменным положительным эффектом. Особенно высока эффективность ГРП как модификаторов полимерных материалов (конструкционных, лакокрасочных, органических стекол, полимерных нанокомпозитов), полимерной основы материалов для электроники, микроэлектроники и источников тока нового поколения (изоляторов с рекордно низкой диэлектрической проницаемостью, полиэлектролитов, полупроводников, полимерных плазмонов), электрооптических материалов (включая солнечные батареи), наноконтейнеров для функциональных добавок (красителей, фототропных веществ и др. для оптических органических стекол), фармакологических наноконтейнеров в медицине, сенсоров для сверхчувствительных анализаторов химического и экологического назначения, наноразмерных реакторов химического и биохимического назначения. Различные направления практического применения ГРП обобщены в табл. 8.7.

Таблица 8.7

Основные области применения ГРП

Область применения	Достигнутая цель	Библиография	
		статьи	патенты
1. Конструкционные полимерные материалы	Уменьшение хрупкости отвержденных полимерных матриц, улучшение реологии исходных неотвержденных масс	19, 53–60, 61*, 62*, 63	64–75
1.1. Густосетчатые полимеры (полиэпоксиды, полиэферы и др.)		9, 14, 25, 26, 76, 77, 78*, 27, 28, 79, 80*, 29, 81–83	64, 84–100
1.2. Высоконаполненные композиты, включая стоматологические. Полимер-полимерные композиты (бленды). Пористые материалы	Поверхностная модификация наполнителей, улучшение реологических свойств исходных композиций, увеличение содержания наполнителя в композите. Улучшение морфологической структуры полимер-полимерных композитов за счет повышения термодинамической совместимости компонентов		

Область применения	Достигнутая цель	Библиография	
		статьи	патенты
1.3. Органические стекла, включая полимерные оптические материалы	Наноразмерные локальные резервуары функциональных добавок (фототропных веществ, красителей и др.). Супертонкослойные функциональные покрытия поверхности органических стекол. Изменение морфологической структуры стекол радикальной полимеризацией путем применения полинепредельных ГРП в качестве сшивающих агентов	61*, 31–33, 101–106, 107*, 108–111	112
2. Лакокрасочные материалы, защитные покрытия. Герметики. Ламинаты. Упаковочные тонкослойные материалы	Экологически чистые (без органических растворителей) материалы, включая водоземulsionные краски, фотоотверждение, улучшение адгезии, снижение хрупкости и уровня внутренних напряжений, улучшение свойств (глянец и др.)	2*, 3, 4*, 5, 6, 7*, 10, 25, 80*, 30, 107*, 108, 34–41, 113–122, 123*, 124*, 125–135	64, 92, 136–164
3. Типографские краски	Эффект мгновенного отверждения при УФ-облучении, улучшение свойств	165*	166–181
4. Высокоэффективные источники тока нового поколения	Высокоэффективные полимерные электролиты; чрезвычайно тонкие (мономолекулярные ≈ 10 нм) антиполяризационные покрытия для электродов	14, 42, 182–186	
5. Полимерные нанокompозиты 6. Металлополимеры	Предотвращение агрегации наночастиц (или частиц металлов) и как следствие их чрезвычайно равномерное распределение в объеме материала. Улучшение свойств	79, 187*, 188–191, 192*, 193	89, 90

Область применения	Достигнутая цель	Библиография	
		статьи	патенты
7. Полиолефины, поликарбонаты и др. кристаллизующиеся полимеры	Наноразмерные зародыши кристаллизации, равномерно распределенные в объеме полимера, обеспечивающие уменьшение размеров сферолитов, сужение функции распределения их в объеме и как следствие повышение прочности. Снижение вязкости расплава. Окрашивание	12, 123*, 194–200	92, 201–208
8. Смазочные масла	Наноконтейнеры, растворимые в маслах, наполненные нерастворимыми присадками (антиоксиданты и др.)	25, 28	
9. Голография	Улучшение разрешающей способности при записи информации лазерным лучом в объеме полимера в виде голограмм	22, 23, 43	
10. Получение полимерных изделий микроскопических размеров при помощи лучевых инструментов (microfabrication) для микроэлектроники и др. областей	Повышение точности микрофабрикации	23	
11. Медицина, косметика, биология, биотехнология	Наноконтейнеры на основе ГРП для фармакологических препаратов, обеспечивающие либо пролонгирование действия, либо транспортировку лекарств внутри организма	25, 76, 77, 27–29, 107*, 209–212, 213*, 214–218, 219*, 220*, 221–224	163, 202, 204, 225–229, 292–300, 271

Область применения	Достигнутая цель	Библиография	
		статьи	патенты
12. Электроника			
12.1. Полупроводники, сверхпроводники, ферромагнетики, изоляционные материалы, электрооптические материалы, световоды, материалы для трехмерной наноэлектроники	Получение монокристаллических изделий с очень хорошим объемным распределением функциональных частиц. Расширение возможностей монолитизации. Получение функциональных материалов в виде ГРП (гиперразветвленные сополимеры с системой сопряжения на основе фенилацетилена, <i>n</i> -диэтилбензола и др.)	61*, 106, 107*, 109, 110, 44, 230–234, 235*, 236–239, 240*, 241	240–249
12.2. Полимерные плазмонные и сверхчувствительные анализаторы на их основе	Получение полимерных плазмонов из нанодисперсных частиц Ag или Au, синтезируемых разложением органических соединений этих металлов в наноконтейнерах (микрореакторах) на основе ГРП	218	
13. Химия. Химическая технология. Супрамолекулярная химия	Использование ГРП: 1) как исходных полимеров для синтеза технологически усложненных наноструктурированных полимеров; 2) как высокоэффективных реагентов с повышенной локальной концентрацией функциональных групп в органическом синтезе; 3) как наноконтейнеров в процессах фазопереноса; 4) как носителей каталитически активных нанокластеров металлов (Pt, Au, Pd, и др.); 5) в качестве агентов живой радикальной полимеризации и сшивающих агентов; 6) вместо традиционных мицелл в супрамолекулярной химии	24, 15, 21, 82, 102, 187*, 219*, 221*, 252–256, 257*, 258–263, 264*, 265–272	203–205, 208, 271, 274–285

Область применения	Достигнутая цель	Библиография	
		статьи	патенты
14. Полимерные сенсоры	Повышение чувствительности сенсоров за счет формирования тончайших сенсорных пленок с улучшенной однородностью	286, 287	288–291

Примечание. Звездочкой отмечены обзоры и статьи, содержащие аналитические обобщения.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Slark A.T., Sherrington D. C., Titterton A.* // J. Mater. Chem. 2003. V. 13, № 13. P. 2711.
2. *Dzunuzovic E., Tasic S., Bozic B., Babic D., Dunjic B.* // Prog. Org. Coat. 2005. V. 52, № 2. P. 136.
3. *Asif A., Huang C. Y., Shi W. F.* // Colloid Polym. Sci. 2004. V. 283, № 7. P. 721.
4. *Hu G., Shi W. F.* // Prog. Org. Coat. 2005. V. 52, № 2. P. 110.
5. *Asif A., Shi W. F.* // Polym. Adv. Technol. 2004. V. 15, № 11. P. 669.
6. *Asif A., Huang C. Y., Shi W.F.* // Colloid Polym. Sci. 2004. V. 283, № 2. P. 200.
7. *Tasic S., Bozic B., Dunjic B.* // Prog. Org. Coat. 2004. V. 51, № 4. P. 321.
8. *Dzunuzovic E., Tasic S., Bozic B., Babic D., Dunjic B.* // J. Serb. Chem. Soc. 2004. V. 69, № 6. P. 441.
9. *Hou H. G., Asif A., Shi W. F.* // J. Appl. Polym. Sci. 2003. V. 89, № 6. P. 1500.
10. *Wei H. Y., Hou H. G., Shi W. F., Nie K. M., Zhang Y. C.* // J. Appl. Polym. Sci. 2003. V. 87, № 2. P. 168.
11. *Russell K. E.* // Prog. Polym. Sci. 2002. V. 27, № 6. P. 1007.
12. *Xu G., Shi W. F., Gong M., Yu F., Feng J.* // Eur. Polym. J. 2004. V. 40, № 3. P. 483.
13. *Muthukrishnan S., Jutz G., Andre X., Mori H., Müller A. H. E.* // Macromolecules. 2005. V. 38, № 1. P. 9.
14. *Hong C. Y., You Y. Z., Decheng W. U., Ye L., Pan C. Y.* // Macromolecules. 2005. V. 38, № 7. P. 2606.
15. *Matyjaszewski K.* // Polym. Int. 2003. V. 52, № 10. P. 1559.
16. *Tang L. M., Fang Y., Feng J.* // Polym. J. 2005. V. 37, № 4. P. 255.
17. *Tang L. M., Fang Y., You H., Yu X.* // Acta Polymerica Sinica. 2005, № 2. P. 301.
18. *Tsubokawa N., Ichioka H., Satoh T., Hayashi S., Fujiki K.* // Reactive Functional Polymers. 1998. V. 37, № 1–3. P. 75.

19. *Unal S., Lin Q., Mourey T.H., Long T.E.* // *Macromolecules*. 2005. V. 38, № 8. P. 3246.
20. *Pitto V., Voit B. I., Loontjens T. J. A., Van Benthem R. A. T. M.* // *Macromol. Chem. Phys.* 2004. V. 205, № 17. P. 2346.
21. *Jesberger M., Barner L., Stenzel M. H., Malmstron E., Davis T. P., Barner-Kowollik C.* // *J. Polym. Sci. A. Polym. Chem.* 2003. V. 41, № 23, P. 3847.
22. *Kou H., Shi W.F., Lu Y., Ming H.* // *J. Photochem. Photobiol., A – Chem.* 2004. V. 163, № 1–2. P. 223.
23. *Kou H. G., Asif A., Shi W. F., Jiang Z. W., Huang W. H.* // *Polymers Advanced Technol.* 2004. V. 15, № 4. P. 192.
24. *Frings R. B., Wend M.* // *DIC Technical Review*. 2003. № 9. P. 43.
25. *Gao F., Schricker S. R., Tong Y. H., Culbertson B. M.* // *J. Macromol. Sci. – Pure Appl. Chem.* 2002. V. 39, № 4. P. 267.
26. *Kaneko R., Jikei M., Kakimoto M. A.* // *High Performance Polymers*. 2002. V. 14, № 1. P. 41.
27. *Wan Q. C., Rumpf D., Schricker S. R., Mariotti A., Culbertson B. M.* // *Biomacromolecules*. 2001. V. 2, № 1. P. 217.
28. *Wan Q. C., Schricker S. R., Culbertson B. M.* // *J. Macromol. Sci. – Pure Appl. Chem.* 2000. V. 37, № 11. P. 1317.
29. *Klee J. E., Schneider C., Holter D., Burgath A., Frey H., Mulhaupt R.* // *Polym. Advanc. Technology*. 2001. V. 12, № 6. P. 346.
30. *Wei H. Y., Hou H. U., Shi W. F., Nie K. M., Shen X. F.* // *J. Coating Technology*. 2003. V. 75, № 939. P. 37.
31. *Liu H. W., Wilen C. E.* // *J. Polym. Sci. A. Polym. Chem.* 2001. V. 39, № 7. P. 964.
32. *Kou H. G., Zhang W. Q., Wang K. Y., Shi W. F.* // *Chemical J. of Chinese Universities-Chinese.*, 2004. V 25, № 5. P. 979.
33. *Kou H. G., Asif A., Shi W. F.* // *Europ. Polym. J.* 2002. V. 38, № 10. P. 1931.
34. *Lange J., Stenroos E., Johansson M., Malmstron E.* // *Polymer*. 2001. V. 42, № 17. P. 7403.
35. *Glauser T., Hult A., Johansson M., Kornmann X., Berglund L.* // *Macromol. Materials and Engineering*. 2000. V. 280, № 7–8. P. 20.
36. *Johansson M., Malmston E., Jansson A., Hult A.* // *J. Coating Technology*. 2000. V. 72, № 906. P. 49.
37. *Zhai G. Q., Kang E. T., Neoh K. G.* // *Macromolecules*. 2004. V. 37, № 19. P. 7240.
38. *Xu D. M., Zhang K. D., Zhu X. L.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 2004. V. 92, № 2. P. 1018.
39. *Wei H. Y., Laing H. B., Zou J. H., Shi W. F.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 2003. V. 90, № 1. P. 287.
40. *Asif A., Shi W. F.* // *Europ. Polym. J.* 2003. V. 39, № 5. P. 933.
41. *Hong H. Y., Xiao S. Q., Chen Q. D., et al.* // *Acta Polymerica Sinica*. 2002, № 3. P. 265.
42. *Itoh T., Horii S., Hashimoto S., Uno T., Kubo M.* // *Ionics*. 2004. V. 10, № 5–6. P. 450.

43. Kou H. G., Shi W. F., Tang L., Ming H. // *Applied Optics*. 2003. V. 42, № 19. P. 3944.
44. Lee B. D., Park Y. H., Hwang Y. T., et al. // *Nature Materials*. 2005. V. 4, № 2. P. 147.
45. Zou J. H., Lin D. // *Acta Chimica Sinica*. 2002. V. 60, № 5. P. 926.
46. Lin D., Shi W. F., Nie K. M., Zhang Y. C. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2001. V. 82, № 7. P. 1630.
47. Lin D., Kou H. G., Shi W. F., Yuan H. Y., Chen Y. L. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2001. V. 82, № 7. P. 1637.
48. Wei H. Y., Lu Y., Shi W. F., Yuan H. Y., Chen Y. L. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2001. V. 80, № 1. P. 51.
49. Kou H. G., Shi W. F. // *Acta Polymerica Sinica*. 2000, № 5. P. 554.
50. Schmaljohann D., Voit B. I., Jansen J. F. G. A., Hendriks P., Loontjens J. A. // *Makromol. Material. Engineering*. 2000. V. 275, № 2. P. 31.
51. Ren Q., Li A. Y., Bibiao J., Zhang D. L., Chen J. H. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2004. V. 94, № 6. P. 2425.
52. Ding S. J., Shen Y. Q., Radosz M. // *J. Polym. Sci. A. Polym. Chem.* 2004. V. 42, № 14. P. 3553.
53. Liu H. W., Wilen C. E., Skifvars M. // *J. Polym. Sci. A. Polym. Chem.* 2000. V. 38, № 24. P. 4457.
54. Frohlich J., Kautz H., Thomann R., Frey H., Mulhaupt R. // *Polymer*. 2004. V. 45, № 7. P. 2155.
55. Ratna D., Manoj N. R., Chanrasekhar L., Chakraborty B. C. // *Polym. Advanc. Technolog.* 2004. V. 15, № 10. P. 583.
56. Xu G., Shi W. F., Gong M., Yu F., Feng J. P. // *Polym. Advanc. Technolog.* 2004. V. 15, № 11. P. 639.
57. Deng J., Zhu S. W., Shi W. F. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2004. V. 94, № 5. P. 2065.
58. Xu G., Shi W. F., Shen S. J. // *J. Polym. Sci. B. Polym. Phys.* 2004. V. 42, № 14. P. 2649.
59. Kou H. G., Asif A., Shi W. F. // *Chinese J. Chem.* 2003. V. 21, № 1. P. 91.
60. McKee M. G., Park T., Unal S., Yilgor I., Long T. E. // *Polymer*. 2005. V. 46, № 7, 2011.
61. Granick S., Kumar S. K., Amis E. J., Antonietti M., et al. // *J. Polym. Sci. B. Polym. Phys.* 2003. V. 41, № 22. P. 2755.
62. Seiler M. // *Chemical Engineering & Technology*. 2002. V. 25, № 3. P. 237.
63. Johansson M., Glauser T., Rospo G., Hult A. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2000. V. 75, № 5. P. 612.
64. Пат. US2005038167 США.
65. Пат. AU2002364841 Австралия.
66. Пат. AU2002364453 Австралия.
67. Пат. US2003212234 США.
68. Пат. US2003018130 США.
69. Пат. JP2003064270 Япония.

70. Пат. DE10136911 Германия.
71. Пат. WO0022046 Всемирная Организация Интеллектуальной Собственности.
72. Пат. WO0002954 Всемирная Организация Интеллектуальной Собственности.
73. Пат. US6093777 США.
74. Пат. US5830948 США.
75. Пат. WO9613558 Всемирная Организация Интеллектуальной Собственности.
76. *Dodiuk-Kenig H., Lizenboim K., Eppelbaum I., Zalsman B., Kenig B.* // J. Adhesion Sci. Technol. 2004. V. 18, № 15–16. P. 1723.
77. *Viljanen E. K., Lassila L. V. J., Vallittu P. K.* // Dental Materials. 2005. V. 21, № 2. P. 172.
78. *Niu Q. J., Martin S. J., Godschalx J. P., Townsend P. H.* // Polymers for Microelectronics and Nanoelectronics, ACS Symposium Series. 2004. V. 874. P. 199.
79. *Aosta E. J., Gonzalez S. O., Simanek E. E.* // J. Polym. Sci. A. Polym. Chem. 2005. V. 43, № 1. P. 168.
80. *Voit B., Beyerlein D., Eichhorn K. J., et al.* // Chemical Engineering & Technology. 2002. V. 25, № 7. P. 704.
81. *Wang B. B., Zhang X., Jia X. R., et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2004. V. 126, № 46. P. 15180.
82. *Kaanumalle L. S., Nithyanandhan J., Pattabiraman M., Ramamurthy V.* // J. Am. Chem. Soc. 2004. V. 126, № 29. P. 8999.
83. *Fujiki K., Sakamoto M., Yoshikawa S., et al.* // Compos. Interface. 2004. V. 6, № 3. P. 215.
84. Пат. US6649697 США.
85. Пат. US6388011 США.
86. Пат. WO2005030809 Всемирная Организация Интеллектуальной Собственности.
87. Пат. US2005069799 США.
88. Пат. WO2004048475 Всемирная Организация Интеллектуальной Собственности.
89. Пат. US2004156933 США.
90. Пат. US2004097685 США.
91. Пат. JP2004051980 Япония.
92. Пат. WO03039958 Всемирная Организация Интеллектуальной Собственности.
93. Пат. US2002151655 США.
94. Пат. US2002099139 США.
95. Пат. EP1300439 Европейское Патентное Бюро.
96. Пат. US2002002242 США.
97. Пат. WO0158987 Всемирная Организация Интеллектуальной Собственности.
98. Пат. JP2000344836 Япония.
99. Пат. WO0022046 Всемирная Организация Интеллектуальной Собственности.

100. Пат. US6225404 США.
101. *Yi T., Haag R., Brenn R., Delto R., et al.* // *Macromol. Chem. Phys.* 2005. V. 206, № 1. P. 135.
102. *Qiu T., Tang L. M., Tuo X. L., Liu D.* // *Chinese Chem. Lett.* 2004. V. 15, № 8. P. 931.
103. *Hirano T., Ihara H., Miyagi T., et al.* // *Macromol. Chem. Phys.* 2005. V. 206, № 8. P. 860.
104. *Li Y., Zong Q., Tang L. M., Xie X. M.* // *Acta Polymerica Sinica.* 2005, № 2. P. 254.
105. *Cheng Y. Y., Yang J. P.* // *Coloration Technology.* 2005. V. 121, № 2. P. 72.
106. *Gopalan P., Katz H. E., McGee D. J., et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2004. V. 126, № 6. P. 1741.
107. *Crooks R. M.* // *Phys. Chem.* 2001. V. 2, № 11. P. 644.
108. *Muzafarov A. M., Rebrov E. A., Gorbacevich O. B., et al.* // *Macromolecular Simposia.* 1996, № 102. P. 35.
109. *Kou H. G., Shi W. F.* // *Polymers Advanced Technologies.* 2004. V. 15, № 8. P. 495.
110. *Kou H. G., Shi W. F.* // *Europ. Polym. J.* 2004. V. 40, № 7. P. 1337.
111. *Kou H. G., Shi W. F., Lu Y. H., Ming H.* // *Polym. Internat.* 2003. V. 52, № 7. P. 1088.
112. Пат. JP11323324 Япония.
113. *Dodiuk-Kenig H., Buchman A., Kenig S.* // *Composite Interfaces.* 2004. V. 11, № 7. P. 453.
114. *Gudipati C. S., Greenlief C. M., Johnson J.A., et al.* // *J. Polym. Sci. A. Polym. Chem.* 2004. V. 42, № 24. P. 6193.
115. *Pandey A. K., Goswami A., Sen D., et al.* // *J. Membrane Sci.* 2003. V. 217, № 1–2. P. 117.
116. *Zhai X., Peleshanko S., Klimenko N. S., et al.* // *Macromolecules.* 2003. V. 36, № 9. P. 3101.
117. *Tang L. M., Zhang X. L., Li W., Liu D. S.* // *Chemical J. of Chinese Universities-Chinese.* 2000. V. 21, № 12. P. 1950.
118. *Lu Y., Lin D., Wei H. Y., Shi W. F.* // *Acta Polymerica Sinica.* 2000. № 4. P. 411.
119. *Suzuki T., Yamada Y., Tsujita Y.* // *Polymer.* 2004. V. 45, № 21. P. 7167.
120. *Dodiuk H., Gold Z., Kenig S.* // *J. Adhesion Sci. and Tecnoogy.* 2004. V. 18, № 3. P. 301.
121. *Johanson A., Glauser T., Jansson A., et al.* // *Progr. Org. Coatings.* 2003. V. 48, № 2–4. P. 194.
122. *Orlicki J. A., Moore J. S., Sendijarevic I., McHugh A. J.* // *Langmuir.* 2002. V. 18, № 25. P. 9985.
123. *Muscat D., van Benthem R. A. T. M.* // *Top. Curr. Chem.* 2001. V. 212. P. 41.
124. *Van Benthem R. A. T. M.* // *Progr. Org. Coatings.* 2000. V. 40, № 1–4. P. 203.
125. *Fang J. H., Kita H., Okamoto K.* // *Macromolecules.* 2000. V. 33, № 13. P. 4639.

126. Hong H.Y., Chen Q. D., Zhang Y. M., Liu G. R. // J. Appl. Polym. Sci. 2000. V. 77, № 6. P. 1353.
127. Yang W.T., Ranby B. // J. Appl. Polym. Sci. 1997. V. 63, № 13. P. 1723.
128. Dzunuzovic E., Tasic S., Bozic B., et al. // J. Serbian Chem. Soc. 2004. V. 69, № 6. P. 441.
129. Johansson M., Hult A. // J. Coating Technol. 1995. V. 67, № 849. P. 35.
130. Zou H. H., Zhao Y. B., Shi W. F. // J. Membrane Sci. 2004. V. 245, № 1–2. P. 35.
131. Asif A., Huang C. Y., Shi W. F. // Polymers Advanced Technologies, 2003. V. 14, № 9. P. 609.
132. Zhu S. W., Shi W. F. // Polym. International. 2002. V. 51, № 3. P. 223.
133. Zhu S. W., Shi W. F. // Polym. Degrad. Stability. 2002. V. 75, № 3. P. 543.
134. Zhu S. W., Shi W. F. // Chemical Research in Chinese Universities. 2001. V. 17, № 3. P. 331.
135. Zhu S. W., Kou H. G., Wei H. Y., et al. // Chinese J. Polym. Sci. 2001. V. 19, № 2. P. 155.
136. Пат. AU2003289852 Австралия.
137. Пат. CD2482670 Канада.
138. Пат. WO2005014679 Всемирная Организация Интеллектуальной Собственности.
139. Пат. EP1457253 Европейское Патентное Бюро.
140. Пат. US2004013896 США.
141. Пат. US2004030031 США.
142. Пат. MX2002PA04798 Мексика.
143. Пат. US2002136901 США.
144. Пат. US2002082359 США.
145. Пат. WO02068553 Всемирная Организация Интеллектуальной Собственности.
146. Пат. US2002026015 США.
147. Пат. WO0185820 Всемирная Организация Интеллектуальной Собственности.
148. Пат. US2002119320 США.
149. Пат. WO0017279 Всемирная Организация Интеллектуальной Собственности.
150. Пат. EP1070748 Европейское Патентное Бюро.
151. Пат. US6326237 США.
152. Пат. WO9915580 Всемирная Организация Интеллектуальной Собственности.
153. Пат. US5998876 США.
154. Пат. WO9738027 Всемирная Организация Интеллектуальной Собственности.
155. Пат. US6114489 США.
156. Пат. US6673192 США.
157. Пат. US6649705 США.
158. Пат. US6646049 США.
159. Пат. US6617397 США.
160. Пат. US6569956 США.

161. Пат. US6462144 США.
162. Пат. US6444758 США.
163. Пат. US6432423 США.
164. Пат. US6326237 США.
165. *Wei H. Y., Shi W. F.* // Chemical J. of Chinese Universities-Chinese. 2001. V. 22, № 2. P. 338.
166. Пат. US6457822 США.
167. Пат. US6347867 США.
168. Пат. PL362470 Польша.
169. Пат. US2004180989 США.
170. Пат. WO2004074389 Всемирная Организация Интеллектуальной Собственности.
171. Пат. US2004024087 США.
172. Пат. JP2003138190 Япония.
173. Пат. JP2003138189 Япония.
174. Пат. JP2003147246 Япония.
175. Пат. EP1226966 Европейское Патентное Бюро.
176. Пат. US2003092797 США.
177. Пат. US2003087990 США.
178. Пат. US2003096885 США.
179. Пат. US2003087987 США.
180. Пат. US6457822 США.
181. Пат. US2003056690 США.
182. *Kong H., Luo P., Gao C., Yan D.* // Polymer. 2005. V. 46, № 8. P. 2472.
183. *Jia Z. F., Huang W., Yan D. Y.* // E-Polymers. 2005. № 17.
184. *Mori H., Walther A., Andre X., Lanzendorfer M. G., Muller A. H. E.* // Macromolecules. 2004. V. 37, № 6. P. 2054.
185. *Shi Q., Zhou X.* // Acta Polymerica Sinica. 2004. № 1. P. 114.
186. *Hong L., Cui Y. J., Wang X. L., Tang X. Z.* // J. Polym. Sci. B. Polym. Phys. 2003. V. 41, № 1. P. 120.
187. *Tomalia D. A.* // Progress Polym. Sci. 2005. V. 30, № 3–4. P. 294.
188. *Zou J. H., Shi W. F., Hong X. Y.* // Composites, A – Applied Sci. and Manufacturing. 2005. V. 36, № 5. P. 631.
189. *Zhao Y. B., Zou J. H., Shi W. F.* // Materials Letters. 2005. V. 59, № 6. P. 686.
190. *Zou J. H., Zhao Y. B., Shi W. F., et al.* // Polymers Advanced Technologies. 2005. V. 16, № 1. P. 55.
191. *Xu N., Zhou W., Shi W. F.* // Polym. Advan. Technol. 2004. V. 15, № 11. P. 654.
192. *Abd-El-Aziz A. S.* // Macromol. Rapid. Comm. 2002. V. 23, № 17. P. 995.
193. *Tsubokawa N., Satoh T., Murota M., et al.* // Polym. Advan. Technol. 2001. V. 12, № 10. P. 596.
194. *Jannerfeldt G., Tornqvist R., Rambert N., et al.* // Applied Composite Materials. 2001. V. 8, № 5. P. 327.
195. *Bergbreiter D. E., Boren D., Kippenberger A. M.* // Macromolecules. 2004. V. 37, № 23. P. 8686.

196. *Fu Z. W., Tang L. M., Guo B. H., Liu D. S.* // *Acta Polymerica Sinica*. 2003. № 5. P. 754.
197. *Xu N., Zou J. H., Shi W. F., et al.* // *Polym. Advan. Technol.* 2005. V. 16, № 5. P. 378.
198. *Tang L. M., Qu T., Tuo X. L., Zhang X. L., Liu D. S.* // *Polym. J.* 2002. V. 34, № 3. P. 112.
199. *Zhang X. L., Tang L. M., Qiu T., et al.* // *Chemical J. of Chinese Universities-Chinese*. 2001. V. 22, № 10. P. 1761.
200. *Berbreiter D. E., Franchina J. G., Kabza K.* // *Macromolecules*. 1999. V. 32, № 15. P. 4993.
201. Пат. US6673870 США.
202. Пат. AU2003296829 Австралия.
203. Пат. FR2833603 Франция.
204. Пат. МХРА01010752 Мексика.
205. Пат. US2002035217 США.
206. Пат. WO9833823 Всемирная Организация Интеллектуальной Собственности.
207. Пат. US6303717 США.
208. Пат. TW396192 Тайвань.
209. *Caputo A., Brocca-Cofano E., Castaldello A., et al.* // *Vaccine*. 2004. V. 22, № 21–22. P. 2910.
210. *Shou C. Q., Zhou C. L., Zhao C. B., et al.* // *Talanta*. 2004. V. 63, № 4. P. 887.
211. *Shou C. Q., Zhao C. B., Zhou C. L., et al.* // *Chinese J. Analyt. Chem.* 2004. V. 32, № 2. P. 241.
212. *Parrott M. C., Marchington E. B., Valliant J. F., Adronov A.* // *Macromol. Symp.* 2003. V. 196. P. 201.
213. *Albertsson A. C., Varma I. K.* // *Advances Polym. Sci.* 2002. V. 157. P. 1.
214. *Tsubokawa N., Takayama T.* // *Reactive & Functional Polym.* 2000. V. 43, № 3. P. 341.
215. *Rojo J., Delgado R.* // *J. Antimicrobial Chemotherapy*. 2004. V. 54, № 3. P. 579.
216. *Kramer M., Stumbe J. F., Grimm G., et al.* // *Chembiochem*. 2004. V. 5, № 8. P. 1081.
217. *Matsunaga T., Okamura Y., Tanaka T.* // *J. Mater. Chem.* 2004. V. 14, № 14. P. 2099.
218. *Siergers C., Biesalski M., Haag R.* // *Chemistry – A. Europ. J.* 2004. V. 10, № 11. P. 2831.
219. *Majoral J. P., Caminade A. M.* // *Top. Curr. Chem.* 2003. V. 223. P. 111.
220. *Siriba S. E., Frey H., Haag R.* // *Angewandte Chemie – International Edition*. 2002. B. 41, № 8. S. 1329.
221. *Hecht S., Frechet J. M. J.* // *Angewandte Chemie – International Edition*. 2001. B. 40, № 1. S. 74.
222. *Uhrich K.* // *Trends Polym. Sci.* 1997. V. 5, № 12. P. 388.
223. *Franchina J. C., Lackowski W. M., Dermody D. L., et al.* // *Anal. Chem.* 1999. V. 71, № 15. P. 3133.

224. *Morgan M. T., Carnahan M. A., Immoos C. E., et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2003. V. 125, № 50. P. 15485.
225. Пат. US6716450 США.
226. Пат. US2005089504 США.
227. Пат. CN1545522 Китай.
228. Пат. US2005054702 США.
229. Пат. US2005054812 США.
230. *Mecerreyes D., Huang E., Magbitang T., et al.* // High Performance Polymers. 2001. V. 13, № 2. P. 11.
231. *Wang D., Qian F., Yang C., Zhong Z. H., Lieber C. M.* // Nano Letters. 2004. V. 4, № 5. P. 871.
232. *Ha J., Lee H. C., Lee S. H., et al.* // Polym. J. 2004. V. 36, № 2. P. 219.
233. *Qiao J., Yang C. H., He Q. G., Bai F. L., Li Y. F.* // J. Appl. Polym. Sci. 2004. V. 92, № 3. P. 1459
234. *Kang S. H., Luo J. D., Ma H., et al.* // Macromolecules. 2003. V. 36, № 12. P. 4355.
235. *Hedrick J. L., Magbitang T., Connor E. F., et al.* // Chemistry – A. Europ. J. 2002. V. 8, № 15. P. 3308
236. *Voit B., Eigner M., Estel K., Wenzel C., Bartha J. W.* // Macromol. Symp. 2002. V. 177. P. 147.
237. *Lupton J. M., Samuel I. D. W., Burn P. L., Mukamel S.* // J. Chem. Phys. 2002. V. 116, № 2. P. 455.
238. *Duan L., Qiu Y., He Q. G., Bai F. L., et al.* // Synthetic Metals. 2001. V. 124, № 2–3.
239. *Pitois C., Wiesmann D., Lindgren M., Hult A.* // Advanced Materials. 2001. V. 13, № 19. P. 1483.
240. *Dai L. M., Winkler B., Dong L. M., et al.* // Advanced Materials. 2001. V. 13, № 12–13. P. 915.
241. *Tao X. T., Zhang Y. D., Wada T., et al.* // Advanced Materials. 1998. V. 10, № 3. P. 226.
242. Пат. WO2005035632 Всемирная Организация Интеллектуальной Собственности.
243. Пат. US2005063175 США.
244. Пат. AU2003267968 Австралия.
245. Пат. US2005017629 США.
246. Пат. US2004201018 США.
247. Пат. JP2002020740 Япония.
248. Пат. JP2001214058 Япония.
249. Пат. JP2000336171 Япония.
250. Пат. US6025462 США.
251. Пат. US5767014 США.
252. *Liu B. L., Kazlauciunas A., Gurthrie J. T., Perrier S.* // Macromolecules. 2005. V. 38, № 6. P. 2131
253. *Gao C., Qian H., Wang S. B., et al.* // Acta Polymerica Sinica. 2004. № 6. P. 884.
254. *Hao X. J., Nilsson C., Jesberger M., et al.* // J. Polym. Sci. A. Polym. Chem. 2004. V. 42, № 23. P. 5877.

255. *Jakubowski W., Matyjaszewski K.* // *Macromolecules*. 2005. V. 38, № 10. P. 4139.
256. *Smith G. S., Mapolie S. F.* // *J. Molecular Catalysis. A. Chemical*. 2004. V. 213, № 2. P. 187.
257. *Hadjichristidis N., Pitsikalis M., Iatrou H., Pispas S.* // *Macromol. Rapid. Comm.* 2003. V. 24, № 17. P. 979.
258. *Tabuani D., Monticelli O., Chincarini A., et al.* // *Macromolecules*. 2003. V. 36, № 12. P. 4294.
259. *Zhao Y. L., Chen C. F., Xi F.* // *J. Polym. Sci. A. Polym. Chem.* 2003. V. 41, № 14. P. 2156.
260. *Kumar K. R., Brooks D. E.* // *Macromol. Rapid. Comm.* 2005. V. 26, № 3. P. 979.
261. *Goswami A., Singh A. K.* // *Reactive & Functional Polymers*. 2004. V. 61, № 2. P. 255.
262. *Seiler M., Jork C., Kavarnou A., et al.* // *AIChE J.* 2004. V. 50, № 10. P. 2439.
263. *Garcia-Bernabe A., Kramer M., Olah B., Haag R.* // *Chemistry – A. Europ. J.* 2004. V. 10, № 11. P. 2822.
264. *Teertstra S. J., Gauthier M.* // *Progr. Polym. Sci.* 2004. V. 29, № 4. P. 277.
265. *Slagt M. Q., Stiriba S., Kautz H., et al.* // *Organometallic*. 2004. V. 23, № 7. P. 1525.
266. *Van Benthem R. A. T. M., Hofland A., Peerlings H. W. I., Meijer E. W.* // *Progr. Org. Coatings*. 2003. V. 48, № 2–4. P. 164
267. *Guillena G., Kreiter R., Van de Coevering R., et al.* // *Tetrahedron-Assymetry*. 2003. V. 14, № 23. P. 3705
268. *Wang J. J., Wang L., Wang X. J.* // *Progr. Chemistry*. 2003. V. 15, № 5. P. 409.
269. *Loontjens T., Scholtens B., Mailer S., Mulhaupt R.* // *Kunststoffe-Plast Europe*. 2002. B. 92, № 12. S. 83.
270. *Haag R.* // *Chemistry – A. Europ. J.* 2001. V. 7, № 2. P. 327.
271. *Sato I., Shibata T., Ohtake K., et al.* // *Tetrahedron Letters*. 2000. V. 41, № 17. P. 3123.
272. *Zhang X., Chen Y. M., Gong A. J., et al.* // *Liquid Crystals*. 1998. V. 25, № 6. P. 767.
273. Пат. US6121193 США.
274. Пат. WO2004065459 Всемирная Организация Интеллектуальной Собственности.
275. Пат. US2004163995 США.
276. Пат. WO03104374 Всемирная Организация Интеллектуальной Собственности.
277. Пат. US2003170202 США.
278. Пат. US2003057158 США.
279. Пат. US6759502 США.
280. Пат. GB2344594 Великобритания.
281. Пат. US6103848 США.
282. Пат. US5997954 США.
283. Пат. US6133396 США.

284. Пат. WO9749781 Всемирная Организация Интеллектуальной Собственности.
285. Пат. EP0875521 Европейское Патентное Бюро.
286. *HartmannThompson C., Hu J., Kaganove S. N., et al.* // Chemistry Materials. 2004. V. 16, № 25. P. 5357.
287. *Belge G., Beyerlein D., Betsch C., et al.* // Analyt. Bioanalyt. Chem. 2002. V. 374, № 3. P. 403.
288. Пат. EP1523736 Европейское Патентное Бюро.
289. Пат. US2004058057 США.
290. Пат. EP1039346 Европейское Патентное Бюро.
291. Пат. GB2348510 Великобритания.
292. Пат. WO2004072153 Всемирная Организация Интеллектуальной Собственности.
293. Пат. GR1004523 Греция.
294. Пат. GR1004516 Греция.
295. Пат. FR2850659 Франция.
296. Пат. WO03013379 Всемирная Организация Интеллектуальной Собственности.
297. Пат. DE10235954 Германия.
298. Пат. DE10217994 Германия.
299. Пат. WO0112725 Всемирная Организация Интеллектуальной Собственности.
300. Пат. US2002048598 США.
301. Properties and Applications of Boltorn, Dendritic Polymers (Ed. B. Pettersson). Perstorp Speciality Chemicals AB, SE-284 80 Perstorp, Sweden, 2001.
302. Берлин А. А., Кефели Т. Я., Королев Г. В. // Полиэфиракрилаты. М.: Наука, 1967.
303. *Breslow R., Maitra U., Rideout D.* // Tetrahedron Lett. 1983. V. 24, № 18. P. 1901.
304. *Braun R., Schuster F., Sauer J.* // Tetrahedron Lett. 1986. V. 27, № 11. P. 1901.

Глава 9

МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ ТРЕХМЕРНОЙ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ С ОБРАЗОВАНИЕМ СЕТЧАТЫХ ПОЛИМЕРОВ

Традиционные, широко известные, подробно описанные в литературе (например, [6]) методы химии высокомолекулярных соединений в случае трехмерной радикальной полимеризации (ТРП) с образованием сетчатых полимеров неприменимы: реакционная среда уже на малых глубинах превращения (с точки геля) сильно структурирована, а образующиеся полимеры неплавки и нерастворимы [1–5]. В этой связи в приложении дано краткое описание экспериментальных методов, хорошо зарекомендовавших себя в изучении кинетики и механизма ТРП, структуры и свойств сетчатых полимеров.

9.1. КАЛОРИМЕТРИЯ

Наиболее эффективным методом кинетических измерений при ТРП оказалась прецизионная изотермическая микрокалориметрия с использованием калориметров Кальве. Применение неизотермических калориметров DSC с последующей сложной математической обработкой экспериментальных данных менее надежно.

Молярные теплоты полимеризации достаточно высоки ($\Delta H = 42\text{--}49$ кДж/моль [7]) и практически не зависят от конверсии. Поэтому можно с высокой точностью непрерывно регистрировать скорость тепловыделения dQ/dt при полимеризации, отождествляя ее со скоростью процесса W :

$$W = \frac{-d[M]}{dt} \equiv \frac{dQ}{dt} \quad (9.1)$$

Разность начальной и текущей концентраций мономера $[M_0] - [M_t]$ равна количеству выделившейся теплоты, деленному на молярную теплоту полимеризации ΔH данного мономера. Принимая во внимание, что $W =$

$= dC/dt$, где C – конверсия, получим $C = \frac{G/\Delta T}{\Delta H}$, где G – теплоемкость

реакционной системы, ΔT – величина разогрева. Таким образом, из экспериментальных кривых тепловыделения $\Delta T = f_1(t)$ можно легко полу-

чить кинетические кривые $C = \frac{G}{\Delta T} \cdot f_2(t)$.

В случае сополимеризации, когда $[M] = \sum_i [M_i]$ и $\Delta H = \sum_i \Delta H_i$, при-

менение калориметрии для кинетических измерений ограничено азеотропными системами, для которых составы мономерной смеси и сополимера остаются постоянными во время сополимеризации.

Основная часть опубликованных в 1960–2000 гг. данных по кинетике ТРП в блоке, растворах и пленках получена с использованием калориметрических методов [1–5, 8].

К настоящему времени в области калориметрии ТРП достигнуты значительные успехи, особенно в исследованиях быстрых процессов с фотохимическим иницированием. Применение прецизионных малоинерционных фотокалориметров, например дифференциального сканирующего калориметра DSC-7, фотокалориметров Perkin-Elmer, Norwalk, CT [9] в комбинации с монохроматической фотоприставкой позволяет проводить измерения в секундном диапазоне и, следовательно, регистрировать кинетику быстрых ТРП-процессов не только в стационарном режиме (при включенном фотоинициировании), но и в режиме пост-эффекта (после выключения фотоинициирования) на любых стадиях полимеризации (особенно в области высоких конверсий). Такое сочетание стационарно- и нестационарно-кинетических измерений необходимо для расчетов констант скоростей элементарных стадий роста и обрыва цепей (соответственно k_p и k_o) как функции от конверсии. Результаты такого рода расчетов являются составной частью базы данных, необходимых для макромолекулярного дизайна.

9.2. ИК-СПЕКТРОСКОПИЯ

На второе место после калориметрии по возможностям в области кинетических исследований ТРП в настоящее время вышел метод ИК-спектроскопии определения текущей концентрации двойных связей. В варианте RTIR (Real Time Infrared) этот метод (спектрометры модели 1430, Perkin-Elmer, Norwalk, CR) оказался еще более быстродействующим, чем фотокалориметрия. С его помощью можно решать те же проблемы стационарной и нестационарной кинетики с временным разрешением 10^{-2} – 10^{-3} с [10, 61]. Аналитическими полосами поглощения для акрилатов (метакрилатов) служат обычно либо сильные полосы поглощения валентных колебаний двойной связи $\text{CH}_2=\text{C}$ в области 1620 – 1680 см^{-1} [11, 62], либо полосы поглощения деформационных колебаний связи $\text{C}-\text{H}$ в области 750 – 950 см^{-1} [62, 63]. При сополимеризации мономеров (олигомеров) с идентичными реакционноспособными группами (ММА с олигоэфиракрилатами, стирола с дивинилбензолом) их аналитические полосы в спектрах полностью перекрываются. В таких случаях эффективна замена одного из компонентов его дейтерированным аналогом, например ММА на дейтерированный ММА, при этом частота валентных колебаний двойной связи понижается с 1638 до 1592 см^{-1} [51]. Основной источник погрешности в ИК-спектроскопии применительно к ТРП – искажение формы спектра с ростом конверсии из-за структурирования матрицы, что равносильно изменению градуировки по ходу превращения. Обычно эту проблему удается в той или иной степени нивелировать путем выбора в качестве базиса спектральных линий, наименее подверженных искаже-

нию при увеличении конверсии. Разработана методика определения ненасыщенных пленок ОЭА по инфракрасным спектрам поглощения [11] с применением метода внутреннего стандарта, который позволяет избежать трудностей, связанных с измерением толщин пленок.

9.3. ДЕНСИТОМЕТРИЯ

Удобными в условиях ТРП оказались денситометрические методы кинетических измерений, особенно в варианте флотации и титрования. Денситометрические методы основаны на увеличении плотности полимеризационной системы с ростом конверсии от плотности мономера до плотности полимера. Разность этих величин составляет 10–20 % от плотности исходной системы. Рост плотности с увеличением степени превращения линейный. Отклонения от линейности могут возникнуть лишь при высокой конверсии в случае очень густых сеток и больших скоростей ТРП. В таких условиях физические процессы структурной релаксации могут запаздывать по сравнению с химической реакцией присоединения, сопровождающейся контракцией. Очевидно, что такое осложнение присуще также и дилатометрии, основанной на измерении контракции полимеризационной системы в ходе ТРП [12].

9.4. ДРУГИЕ МЕТОДЫ КИНЕТИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ

Такие методы, как гравиметрический, химический анализ (определение концентрации двойных связей), дилатометрический и некоторые другие [6], отлично зарекомендовали себя при изучении радикальной полимеризации. Однако для исследования ТРП потребовалась их существенная модификация. Первые два метода оперируют с мономером, выделенным из реагирующей системы. Они нуждаются в модификации процедуры выделения, так как традиционное осаждение полимера невозможно из-за структурирования, а экстракция может оказаться неполной из-за наличия "подвешенных" двойных связей. Поэтому стадия выделения должна предшествовать стадия деструкции [11, 13] (очень трудоемкий и недостаточно селективный процесс разрушения межцепных сшивок, например путем гидролиза, если в сшивках имеются сложноэфирные или другие связи, разрушающиеся при гидролизе). Классический вариант дилатометрического метода для исследования ТРП непригоден из-за потери текучести системы на ранних стадиях полимеризации (при конверсии менее 1 %). Применяют дилатометры особой конструкции, например в виде длинных тонких стеклянных трубок (диаметром 2–3 мм, высотой 500–1000 мм), эластичные дилатометры и др. Наиболее удачной оказалась очень сложная по аппаратурному оформлению дифференциальная дилатометрическая установка [12] с двумя эластичными ячейками и прецизионным датчиком перемещений типа механотрона. С помощью именно этой установки были осуществлены первые нестационарно-кинетические измерения процессов ТРП [1, с. 148; 14].

В последнее время получили распространение и специфические методы, в которых развитие ТРП регистрируют по косвенным признакам, связанным с нарастанием вязкости, которое приводит к замораживанию

молекулярной подвижности компонентов реакционной системы, например непрореагировавшего мономера (метод ЯМР [15, 16]) или добавок веществ, специально введенных в качестве молекулярного зонда (флуоресцентные методы [17, 18]). Также в качестве молекулярного зонда используют вещества, способные изомеризоваться в процессе ТРП [19]. Если объем активации при изомеризации достаточно велик, то скорость изомеризации может служить мерой свободного объема в полимеризационной системе и, следовательно, косвенно характеризовать конверсию. Применение в качестве фотохромных зондов таких изомеризующихся веществ, как азобензол и стильбен, позволило не только отслеживать увеличение конверсии в ходе ТРП, но и судить о характере функции распределения свободного объема в системе, а также идентифицировать микрогетерогенную структуру образующейся полимерной сетки [19].

Особую роль при изучении механизма ТРП играют методы, базирующиеся на светорассеянии, так как они позволяют наблюдать эволюцию структурной микрогетерогенности в ходе ТРП [5, 20–23]. Для оценки размеров сильно разветвленных макромолекул и микрогелей в предгелевом состоянии используют методы статического и динамического светорассеяния [24–26].

9.5. МЕТОД ЭПР

Свободные радикалы R^\bullet в структурированных реакционных средах характеризуются большими временами жизни (τ_R), поэтому при ТРП возможно прямое (непосредственное) измерение концентраций R^\bullet методом ЭПР [3, 5, 27–33]. Использование ЭПР оказалось наиболее эффективным для следующих направлений: изучение кинетики накопления и гибели свободных радикалов и структурно-физические исследования.

а. Исследование кинетики накопления свободных радикалов в нестационарном режиме [31, 32]

При термическом разложении инициаторов (органических пероксидов) в частично отвержденных ОЭА (при конверсии 30–70 %) удается подобрать такие температуры эксперимента, при которых за 10–20 мин методом ЭПР можно регистрировать кинетику накопления R^\bullet , описываемую для нестационарного режима классической формулой

$$[R^\bullet] = \sqrt{\frac{W_i}{k_o}} \operatorname{th} \left(\sqrt{W_i k_o} t \right) \quad (9.2)$$

При малых временах $t \leq 0,3 / \sqrt{W_i k_o}$ эта формула аппроксимируется соотношением

$$[R^\bullet] \approx W_i t \quad (9.3)$$

а при больших временах $t > 1 / \sqrt{W_i k_o}$ соотношением

$$[R^\bullet] \approx \sqrt{\frac{W_i}{k_o}} \quad (9.4)$$

что позволяет рассчитать на основе полученных экспериментальных данных W_i и k_o . Если инициатор и температура выбраны таким образом, что после достижения стационарного значения $[R^*]$ наблюдается медленный (при больших временах) спад $[R^*]$ из-за расхода инициатора, то, зная кинетику этого спада, можно дополнительно найти константу скорости термического распада инициатора k_d . В этом случае можно оценить и эффективность инициирования

$$f = \frac{k_i}{k_d} = \frac{W_i}{[I] k_d} \quad (9.5)$$

где $[I]$ – концентрация инициатора; k_i – константа скорости инициирования, определяемая соотношением $W_i = k_i [I]$.

Таким образом, этот метод позволяет определить величины k_i , k_d , k_o и f при ТРП в случае большой конверсии и, соответственно, оценить влияние структурирования на процессы инициирования и обрыва цепей. Оказалось, что для ОЭА с ростом конверсии от 0 до 70–90 % величина k_o уменьшается в 10^6 – 10^7 раз, а f – в 25–50 раз в случае органических пероксидов и в 250–500 раз в случае инициаторов типа азонитрилов [31, 32].

6. Исследование кинетики гибели накопленных свободных радикалов [33]

При исследовании кинетики гибели накопленных (уловленных) свободных радикалов применяют фотохимическое или радиационное иницирование, чтобы избежать нежелательного термического генерирования R^* в ходе измерений ЭПР. С помощью метода ЭПР установлены важные закономерности. Во-первых, найдено, что кинетика гибели R^* описывается сложной зависимостью $[R^*] = f(t)$, график которой имеет изломы в точках t_1, t_2, \dots, t_i ($i = 2-4$). В промежутках между изломами кинетика хорошо описывается классическим выражением

$$-\frac{d[R^*]}{dt} = (k_o)_i [R^*]^2 \quad (9.6)$$

где $(k_o)_1 > (k_o)_2 > \dots > (k_o)_i$.

Во-вторых, численное значение $(k_o)_i$ коррелирует с величиной конверсии, а также зависит от природы молекул исходного сеткообразующего мономера (олигомера). Главную роль в этих корреляциях играют факторы, контролирующие гибкость олигомерных блоков. Последние служат в макромолекулярной сетке межузловыми цепями, соединяющими длинные карбоцепи, т. е. они играют роль межцепных сшивок. Основные из этих факторов – длина олигомерного блока и наличие в нем межатомных связей с пониженными барьерами вращения, например замещение групп С–С на С–О–С приводит к увеличению гибкости. Анализ кинетики гибели уловленных R^* не только позволяет исследовать механизм ТРП, но также дает возможность получить структурно-физическую информацию: изломы на кривых $[R^*] = f(t)$ свидетельствуют о микронееднородности густосетчатой полимерной матрицы, а численные значения $(k_o)_i$ служат мерой релаксации сетчатой структуры на молекулярном уровне [1, 33].

в. Метод синхронного сопоставления непрерывно регистрируемых кинетических кривых $[R^\bullet] = f_1(t)$ и $W = f_2(t)$ [34]

Для измерения скорости полимеризации $W = f_2(t)$ применяют любой непрерывный метод (предпочтительно метод прецизионной кинетической калориметрии). Поскольку

$$W = k_p[R^\bullet][M] \quad (9.7)$$

то текущую концентрацию свободных радикалов-носителей цепи в реакционной системе можно рассчитать из текущей скорости ТРП и текущей концентрации мономера $[M]$ как

$$[R^\bullet]_2 = \frac{W}{k_p[M]} \quad (9.8)$$

Значение $[R^\bullet]_2$ может оказаться сколь угодно заниженным по сравнению со значением $[R^\bullet]_1$, найденным методом ЭПР, так как $[R^\bullet]_2$ – это концентрация только тех радикалов, которые в данный момент способны участвовать в реакции роста цепи $R^\bullet + M \rightarrow RM^\bullet$.

Если какая-то доля радикалов к этому моменту по каким-либо причинам утратила способность участвовать в реакции, например вследствие "замуровывания" в густосетчатой полимерной матрице, то синхронное сопоставление результатов измерений $[R^\bullet]_1$ методом ЭПР с результатами расчетов с использованием кинетических данных $[R^\bullet]_2$ позволяет определить долю утративших активность радикалов

$$\gamma_R = \frac{[R^\bullet]_1 - [R^\bullet]_2}{[R^\bullet]_1} \quad (9.9)$$

в широком интервале конверсий и, соответственно, установить закономерности изменения γ_R в ходе ТРП. В случае диметакрилатов величина γ_R резко возрастает по достижении определенного (критического) значения конверсии. Это значение в зависимости от гибкости молекул диметакрилатов при умеренных температурах (20–70 °C) лежит в интервале от 10 % для очень жестких до 50 % – для очень гибких молекул. С повышением температуры значение критической конверсии возрастает [1, 34].

г. Структурно-физические исследования с применением ЭПР

Метод ЭПР в варианте спин-зонда успешно применен для изучения структуры сетчатых полимеров – продуктов ТРП, явления микроперераспределения и топологических особенностей глубоких стадий ТРП.

Парамагнитное зондирование основано на введении в изучаемую среду в качестве зонда молекул стабильного радикала (как правило, нитроксильного >NO^\bullet) и измерении времени корреляции τ_c вращательных колебаний этих молекул по форме спектров ЭПР. Величина τ_c обнаруживает зависимость от свойств среды, контролируемых молекулярной подвижностью и, таким образом, является носителем информации об интенсивности молекулярных движений в тех микрообъемах, где лока-

лизованы молекулы парамагнитного зонда. Стабильные нитроксильные радикалы вводились в сетчатый полимер путем сорбции из паров или в исходный олигомер до начала полимеризации с последующей регенерацией молекул зонда в полимере из аддукта >NO-M~ , где -M~ – фрагмент полимерной цепи.

Методом ЭПР в варианте спин-зонда была установлена микрогетерогенность структуры сетчатых полимеров ОЭА [36, 37], показана структурная неоднородность материала межзерновых прослоек [35], обнаружено микроперераспределение инициатора [38] и аддукта >NOR_i стабильно-

го нитроксильного радикала >NO^\bullet и цианизопропильного радикала R_i^\bullet в процессе ТРП различных олигомеров [59], открыто явление селективного ингибирования радикальной полимеризации нитроксильными радикалами на стадии монолитизации [60].

Простой метод идентификации структурной неоднородности густо-сетчатых сополимеров метилметакрилата с этиленгликольдиметакрилатом (ЭГДМА) предложен в работе [39]. Накопленные в полимерной сетке радикалы использовали для исследования методом ЭПР глубины проникновения молекул кислорода. Было обнаружено, что коэффициент проницаемости максимален при содержании ЭГДМА $\approx 70\%$ (мас.), это указывает на то, что "пористость" сетки возрастает с увеличением концентрации и достигает максимума при указанном содержании ЭГДМА. Данный метод можно рассматривать как диффузионное зондирование молекулами кислорода, он позволяет идентифицировать микро-неоднородности очень малого размера.

9.6. МЕТОД ЯМР

Ядерный магнитный резонанс оказался эффективным методом исследования химической структуры, молекулярной подвижности и межмолекулярного взаимодействия в высокомолекулярных соединениях. Однако для продуктов ТРП его применение ограничено из-за их нерастворимости и неплавкости. Из небольшого числа вариантов ЯМР наиболее эффективными оказались импульсный ЯМР, ЯМР широких линий и ЯМР ^{13}C высокого разрешения с кросс-поляризацией и вращением под магическим углом [15, 16, 18, 29, 40–42]. Методом импульсного ЯМР для полимеров ОЭА обнаружено [40], что кинетика спада намагниченности включает как минимум две моды (быструю и медленную), вклады которых можно достаточно точно разделить вследствие большого различия времен их релаксации. При анализе кинетики спада намагниченности для ряда образцов с различной конверсией сделан вывод о микрогетерогенном характере полимеризационной системы, начиная с малых конверсий и вплоть до завершения ТРП.

С помощью метода ЯМР широких линий обычно находят температурную зависимость второго момента линий спектра ЯМР в широком интервале температур. Анализ этой зависимости позволяет судить о наличии релаксационных переходов и дает возможность оценивать соответствующие энергии активации. При исследовании модельного набора

полимеров ОЭА с заданным изменением структуры методом ЯМР ^{13}C высокого разрешения с кросс-поляризацией и вращением под магическим углом получены данные о конфигурации звеньев в полимерной сетке и о структурной микронеоднородности, проявляющейся в уширении спектральных линий [5, 41].

9.7. ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ И ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

При деформации (ε) продуктов ТРП в режиме одноосного сжатия с высокими скоростями ($\dot{\varepsilon} = 10^{-4} - 10^{-3} \text{ с}^{-1}$) можно регистрировать профили деформационных кривых в интервале $0 \leq \varepsilon \leq 0,5$, включающем область перехода от "гуковской" деформации к вынужденно-эластической. Анализ профилей деформационных кривых в этой переходной области позволяет делать обоснованные выводы о структурных особенностях густосетчатых полимеров, включая микрогетерогенность. Для аналогичного анализа пригодны и термомеханические кривые $\varepsilon = f(T)$ в области α -перехода.

В случае ОЭА физико-механические и термомеханические измерения проводили на прецизионных установках специальной конструкции [43], предназначенных для исследования мини-образцов (массой $\approx 0,1 \text{ г}$). С помощью таких измерений исследовано большое число ОЭА различного типа, включая и ОЭА, синтез которых возможен только в лабораторных условиях и в малых количествах.

Физико-механические измерения в динамическом варианте также эффективны для структурных исследований продуктов ТРП. В этом случае анализируют спектры времен релаксации. Установлено, что степень микрогетерогенности структуры коррелирует с шириной спектров в определенной частотной области [44].

9.8. ВОЛЮМОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

Волюмометрия применена для изучения кинетики окислительной полимеризации (окисления) соединений винильного (аллильного) типа по поглощению кислорода на малых глубинах превращения в блоке и растворах, а также в пленках, включая глубокие стадии ТРП. Наиболее приемлемой оказалась конструкция волюмометрической установки для измерений на малых глубинах превращения [45] и конструкция усовершенствованной циркуляционной волюмометрической установки для измерений при ТРП в пленках при заданных условиях по парциальному давлению кислорода, температуре и толщине пленки [46].

9.9. КОМПЛЕКСНЫЕ МЕТОДИКИ

Трехмерная радикальная полимеризация включает одновременно протекающие химическое превращение (радикальную полимеризацию) и ряд физических превращений (агрегацию, микросинергизм и др.), активно воздействующих на химический процесс. Поэтому наиболее эффективны для исследования ТРП комплексные методики, позволяющие проводить как кинетические измерения, так и идентификацию этапов структурной

эволюции по ходу полимеризации или выявлять структурные особенности конечных полимерных продуктов [3, 5, 9, 18, 20, 24–26, 47–54].

Успехи в исследовании механизма ТРП и его главной особенности – микрогетерогенности, обусловлены в основном разработкой и применением методического комплекса, включающего более десяти кинетических и структурно-физических методов [3, 5]. Например, чтобы получать структурно-физическую и кинетическую информацию непосредственно в ходе полимеризации, были разработаны такие комбинированные приемы, как применение спектро-турбидиметрии в комплексе с калориметрией, использование калориметра-диэлькометра, молекулярных меток и проведение ИК-спектрометрического мониторинга кинетики трехмерной сополимеризации [47–51]. В ряде случаев не только комбинировали известные методы, а разрабатывали оригинальные, не имеющие аналогов. К таким методам относится обнаружение локального микроперераспределения инициатора путем радиационного зондирования в комбинации с диффузионным зондированием молекулами парамагнитного NO [3, 5, 37, 38].

Исследования ТРП при помощи комплексных методов в настоящее время интенсивно развиваются [9, 18, 24–26, 52–58]. Сочетание различных методов, применяемых для исследования трехмерной радикальной сополимеризации, представлено в обзоре [64].

ЛИТЕРАТУРА

1. Берлин А. А., Кефели Т. Я., Королев Г. В. Полиэфиракрилаты. М.: Наука, 1967.
2. Могилевич М. М. Окислительная полимеризация в процессах пленкообразования. Л.: Химия, 1977.
3. Берлин А. А., Королев Г. В., Кефели Т. Я., Сивергин Ю. М. Акриловые олигомеры и материалы на их основе. М.: Химия, 1983.
4. Могилевич М. М., Плисс Е. М. Окисление и окислительная полимеризация непредельных соединений. М.: Химия, 1990.
5. Королев Г. В., Могилевич М. М., Голиков И. В. Сетчатые полиакрилаты: микрогетерогенные структуры, физические сетки, деформационно-прочностные свойства. М.: Химия, 1995.
6. Аналитическая химия полимеров / Под ред. Г. Клайна. М.: ИЛ, Т. 1. 1963, Т. 2. 1965, Т. 3. 1966.
7. Баграсарьян Х. С. Теория радикальной полимеризации. М.: Наука, 1966.
8. Королев Г. В. // Успехи химии. 2003. Т. 72, № 3. С. 222.
9. Wen M., Scriven E., McCormick A. V. // Macromolecules. 2002. V. 35, № 1. P. 112.
10. Decker C. // Polym. Int. 2002. V. 51, № 11. P. 1141.
11. Могилевич М. М., Архипов М. И. // Лакокрасочные материалы и их применение. 1962, № 1. С. 57.
12. Творогов Н. Н., Королев Г. В. // Высокомолек. соед. 1964. Т. 6, № 5. С. 877.
13. Azo G. J. J. // Polym. Sci. 1959. V. 39, № 135. P. 475.
14. Творогов Н. Н., Королев Г. В. // Высокомолек. соед. 1964. Т. 6, № 6. С. 1006.
15. Байдin И. С., Буданов Н. А., Шапиро Ю. Е. и др. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31, № 6. С. 1394.

16. Буданов Н. А., Байдин И. С., Шапиро Ю. Е. и др. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30, № 7. С. 1544.
17. Okay O., Kayo D., Pekcon O. // Polymer. 1999. V. 40, № 22. P. 6179.
18. Jager W. F., Lungu A., Chen D. Y., Neckers D. S. // Macromolecules. 1994. V. 30, № 3. P. 780.
19. Anseth K. S., Rothenberg M. D., Bowtavi C. N. // Macromolecules. 1994. V. 27, № 10. P. 2890.
20. Рошупкин В. П., Озерковский Б. В., Калмыков Ю. Б., Королев Г. В. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19, № 4. С. 699.
21. Волкова М. В., Бельговский И. М., Могилевич М. М. и др. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29, № 3. С. 435.
22. Васильев Д. К., Бельговский И. М., Могилевич М. М. и др. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31, № 6. С. 1233.
23. Rey L., Galy J., Soutereau H. // Macromolecules. 2000. V. 33, № 18. P. 6780.
24. Sund X., Chiu Y. Y., Lee J. // Ind. Eng. Chem. Res. 1997. V. 36, № 4. P. 1343.
25. Lin L., Yu T. L., Cheng C. H. // Macromolecules. 1999. V. 32, № 3. P. 690.
26. Szuromi E., Berka M., Borbely J. // Macromolecules. 2000. V. 33, № 11. P. 3993.
27. Doetschman D. C., Mehlenbacher R. C. // Macromolecules. 1996. V. 29, № 5. P. 1807.
28. Selli E., Oliva C. // Macromol. Chem. Phys. 1996. V. 197, № 2. P. 497.
29. Kamachi M., Kajiwara A. // Macromolecules. 1996. V. 29, № 7. P. 2378.
30. Schlick S., Pilar J., Kweon S.-C., et al. // Macromolecules. 1995. V. 28, № 17. P. 5780.
31. Королев Г. В., Смирнов Б. Р. // Высокомолек. соед. 1964. Т. 6, № 6. С. 1140.
32. Королев Г. В., Смирнов Б. Р., Башкирова С. Г. и др. // Высокомолек. соед. 1964. Т. 6, № 7. С. 1256.
33. Королев Г. В., Смирнов Б. Р., Болховитинов А. Б. // Высокомолек. соед. 1962. Т. 4, № 11. С. 1660.
34. Королев Г. В., Смирнов Б. Р., Махонина Л. И. // Высокомолек. соед. 1965. Т. 7, № 8. С. 1417.
35. Лагунов В. М., Березин М. П., Королев Г. В. и др. // Высокомолек. соед. 1981. Т. 23, № 12. С. 2747.
36. Голиков И. В., Березин М. П., Могилевич М. М., Королев Г. В. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21, № 8. С. 1824.
37. Лагунов В. М., Смирнов Б. Р., Королев Г. В. и др. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29, № 7. С. 1442.
38. Лагунов В. М., Березин М. П., Королев Г. В. и др. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27, № 10. С. 2056.
39. Li D., Zhu S., Hamielec A. E. // Polymer. 1993. V. 34, № 7. P. 1383.
40. Волкова Н. Н., Сосиков А. И., Королев Г. В. и др. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30, № 11. С. 2133.
41. Сивергин Ю. М., Киреева С. М., Гришина И. Н. // Хим. физика. 2001. Т. 20, № 11. С. 50.
42. Heatley F., Platsitsip Y., Mellugh N., et al. // Polymer. 1995. V. 36, № 9. P. 1859.
43. Березин М. П., Королев Г. В. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22, № 8. С. 1872.
44. Kanniratti A. R., Ansith J. W., Bowman C. N. // Polymer. 1998. V. 39, № 12. P. 2507.
45. Цепалов В. Ф. // Заводск. лаборат. 1964. Т. 30, № 1. С. 111.

46. Могилевич М. М., Суханов Г. А. // Лакокрасочные материалы и их применение. 1973, № 2. С. 53.
47. Рощупкин В. П., Кочервинский В. В., Сельская О. Г., Королев Г. В. // Высокомолек. соед. Б. 1971. Т. 13, № 2. С. 497.
48. Кочервинский В. В., Карапетян З. А., Рощупкин В. П. и др. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17, № 12. С. 2425.
49. Рощупкин В. П., Озерковский В. В., Карапетян З. А. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19, № 11. С. 2239.
50. Курмаз С. В., Рощупкин В. П. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19, № 7. С. 1557.
51. Курмаз С. В., Тарасов В. П., Березин М. П. и др. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42, № 7. С. 1637.
52. Jager W. F., Norder B. // Macromolecules. 2000. V. 33, № 23. P. 8576.
53. Kannurpatti A. K., Bowman C. N. // Macromolecules. 1998. V. 31, № 10. P. 3311.
54. Bowman C. N., Peppas N. A. // J. App. Polym. Sci. 1991. V. 42, № 7. P. 2013.
55. Morgan D. R., Kalachandra S., Shobha H. K., et al. // Biomaterials. 2000. V. 21, № 18. P. 1897.
56. Drozdowski M., Lapsa K., et al. // J. Mod. Struct. 1998. V. 450, № 1–3. P. 129.
57. Havard N., Dargent E., Lebaudy P., et al. // J. Therm. Anal. Calor. 2000. V. 61, № 3. P. 701.
58. Fitz B. D., Mijovic I. // Macromolecules. 1999. V. 32, № 12. P. 4134.
59. Ильин А. А., Голиков И. В., Могилевич М. М. и др. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32, № 4. С. 243.
60. Лагунов В. М., Голиков И. В., Королев Г. В. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24, № 1. С. 131.
61. Decker C. // Polymer International. 1998. V. 45, № 1. P. 133.
62. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: ИЛ, 1963.
63. Курмаз С. В., Рощупкин В. П., Кочнева И. С. // Пластмассы. 2002, № 3. С. 34.
64. Рощупкин В. П., Курмаз С. В. // Успехи химии. 2004. Т. 73, № 3. С. 247.

НАУЧНОЕ ПОСОБИЕ

КОРОЛЕВ Геннадий Владимирович
МОГИЛЕВИЧ Михаил Маркович

**ТРЕХМЕРНАЯ
РАДИКАЛЬНАЯ
ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ
СЕТЧАТЫЕ
и
ГИПЕРРАЗВЕТВЛЕННЫЕ
ПОЛИМЕРЫ**

Редактор *А. М. Комендантов*
Технический редактор *З. Е. Маркова*
Корректор *Л. А. Яшина*
Компьютерная верстка *Т. М. Лебедевой*
Компьютерная графика *Е. Н. Березиной*

Электронное издание.
Для распространения путём
размещения на сетевых ресурсах

ХИМИЗДАТ
191023, Санкт-Петербург, Апраксин пер.,
4

Тел. коммерческой группы для
приобретения лицензии
+7 (911) 169-2700
e-mail: chimizdat@yandex.ru
сайт: <http://www.chimizdat.ucoz.ru>