

УДК 541.64:547.39

**ОБНАРУЖЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТА ЛОКАЛЬНОГО
(СЕЛЕКТИВНОГО) ИНГИБИРОВАНИЯ ПРИ РАДИКАЛЬНО-
ИНИЦИИРОВАННОЙ ТРЕХМЕРНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
(НА ПРИМЕРЕ ДИМЕТАКРИЛАТА ТРИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ)**

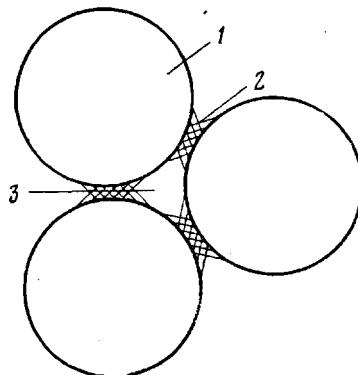
Лагунов В. М., Голиков И. В., Королев Г. В.

Изучено влияние ингибитора 2,2,6,6-тетраметилпиридин-1-оксида, вводившегося на промежуточных стадиях радикально-инициированной трехмерной полимеризации диметакрилата триэтиленгликоля, на процесс дополнительной полимеризации. Установлено, что модуль упругости образцов, полученных в отсутствие ингибитора, при одинаковой глубине превращения ниже, чем у ингибиционных.

Микрогетерогенная модель густосетчатых полимеров была сформулирована Хаувинком [1] еще в 1934 году. Тем не менее ввиду чрезвычайно сложного характера проявления микрогетерогенности до сих пор проводятся интенсивные исследования по обоснованию и детализации микрогетерогенной модели полимеризационных процессов.

Для случая радикально-инициированной трехмерной полимеризации метакрилатов микрогетерогенный механизм процесса исследован достаточно детально [2–8]. Показано [5, 8, 9], что полимеризационная система практически с самого начала и до конца превращения состоит из дискретных полимерных частиц (зерен) с полностью завершенной микроструктурой (полимер с предельной глубиной превращения) и материала прослоек (с глубиной полимеризации, близкой к нулю).

Очевидно, что начиная со стадии превращения на которой происходит массовое соприкосновение зерен друг с другом [6], возможны два типа полимеризационного процесса, существенно отличающиеся по вкладу в формирование монолита. Один процесс локализованный непосредственно в узкой зоне соприкосновения зерен 1 (зона 2) и другой – в широком зазоре (зона 3).



При этом очевидно, что вклад полимеризационного процесса первого типа (в зоне соприкосновения) в формирование монолита максимален, а второго (в широком зазоре) – наоборот, минимален. Действительно, об разно говоря, в первом случае полимеризация приводит к свариванию соприкасающихся элементов конструкции, а во втором – лишь к сокращению промежутка между несоприкасающимися элементами.

В настоящей работе была поставлена задача разработать метод локального (селективного) ингибиционной полимеризации только в зонах типа 3

и, таким образом, выявить долю малоэффективной составляющей в суммарном превращении на глубоких стадиях радикально-инициированной трехмерной полимеризации (на примере уже достаточно хорошо изученного диметакрилата триэтиленгликоля). Ранее было показано [7], что 2,2'-6,6'-тетраметилпиперидин-1-оксил(нитроксил), являющийся высокоэффективным ингибитором радикальной полимеризации, диффундируя в трехмерные полиметакрилаты из паров, распределяется не равномерно по всему объему полимера, а локализуется лишь в достаточно рыхлых микрообластях (в материале прослоек между зернами), что и предопределило реализацию идеи селективного ингибирования.

Применили промышленный диметакрилат триэтиленгликоля (ТГМ-3), очищенный по методике [10]. Радикально-инициированную полимеризацию ТГМ-3 проводили при 313К в присутствии ДАК в качестве инициатора, очищенного перекристаллизацией из раствора в этаноле. Полученные образцы (высотой 6, диаметром 3,5 мм) с различной заданной глубиной превращения насыщались нитроксилом в течение 3–7 сут. Время выдержки в парах нитроксила выбрано экспериментально из условия макроскопически равномерного распределения радикала в объеме полимерного образца, что контролировалось специальными опытами.

Полимерные образцы с различной исходной глубиной превращения, насыщенные нитроксилом, подвергали дополнительной полимеризации различными способами: термическим, фотооблучением и радиационным облучением. Дополимеризацию проводили при следующих стандартных условиях: термическую – при 363К в течение 5 ч; фото – под действием нефильтрованного света лампы ПРК-2 на расстоянии 20 см от источника в течение 2 ч; радиационную – облучением на γ -источнике ^{60}Co при комнатной температуре дозой 1 Мрад при мощности дозы 166 рад/с.

После дополнимеризации определяли глубину превращения флотационным способом в варианте денситометрического титрования [11] и модуль упругости при сжатии E ($\text{Н}/\text{см}^2$) на установке УМ-5.

Реализация идеи селективного ингибирования осуществлялась следующим образом.

В стандартных условиях (способ инициирования, температура) устанавливали зависимость между модулем упругости при сжатии E и глубиной полимеризации Γ в отсутствие ингибитора. Эта зависимость, как было показано ранее [6], имеет немонотонный характер, с хорошо выраженным «скачком» в узком интервале $\Delta\Gamma$. «Скачок» обусловлен интенсивным сращиванием зерен в монолите на этой стадии полимеризации, названной поэтому стадией монолитизации. Зависимость $E=f(\Gamma)$ однозначна в том смысле, что варьирование условий полимеризации в широких пределах практически не оказывает на нее влияния [6].

Кривая $E=f(\Gamma)$, полученная в стандартных условиях без применения ингибитора (рис. 1), служила затем неким эталоном сравнения при выявлении эффекта локального (селективного) ингибирования. С этой целью снова получалась зависимость E от Γ , но уже существенно иным способом: полимеризацией в тех же стандартных условиях сначала готовили образцы форполимеров с глубиной полимеризации Γ_n (и соответственно, с модулем упругости E_n), затем вводили в них ингибитор и дополнимеризовали в стандартных условиях до определенной глубины превращения $\Gamma = \Gamma_n + \Delta\Gamma$ (и соответственно $E = E_n + \Delta E$). Эти данные приведены в таблице. Полученная таким образом кривая $E=\psi(\Gamma)$ для случая ингибирования сравнивалась с эталонной кривой $E=f(\Gamma)$, полученной без ингибитора (рис. 1).

Рассмотрим сначала результаты, полученные для случая фотополимеризации при температуре, близкой к комнатной. Этalonная кривая $E=f(\Gamma)$ в области глубин превращения $\Gamma > 60\%$ лежит существенно ниже кривой $E=\psi(\Gamma)$ (рис. 1, кривые 1 и 4), т. е. при одинаковых глубинах полимеризации ингибиованные и неингибиованные образцы имеют сильно отличающиеся свойства. В общем случае это указывает на существенные структурные отличия образцов, подвергнутых ингибированию, причем эти структурные особенности возникают лишь в процессе дополнимеризации при очень малом (по сравнению с исходной величиной Γ_n) приращении глубины полимеризации $\Delta\Gamma$ (таблица). Действительно, основная доля полимеризационного процесса (до достижения Γ_n) протекает в тех же условиях, что и для эталонных образцов и, следовательно, с об-

разованием идентичной структуры. Максимальное значение приращения $\Delta\Gamma$ при дополимеризации в выбранных нами условиях составляло всего $\sim 6\%$ (таблица) и наблюдалось при исходной $\Gamma_0=67\%$. Тем не менее сопоставление свойств образца после дополимеризации с эталонным, при одной и той же глубине полимеризации $\Gamma=\Gamma_0+\Delta\Gamma=73\%$ (см. ординаты кривых 1 и 4 на рис. 1 при $\Gamma=73\%$) показывает, что модуль упругости для случая ингибирования более чем в 2 раза выше, чем для эталонного образца ($E=140\,000$ и $60\,000\text{ H/cm}^2$ соответственно). В ходе полимеризации в идентичных условиях (до глубины полимеризации $\Gamma_0=67\%$) оба образца образовали идентичную структуру, характеризующуюся значением

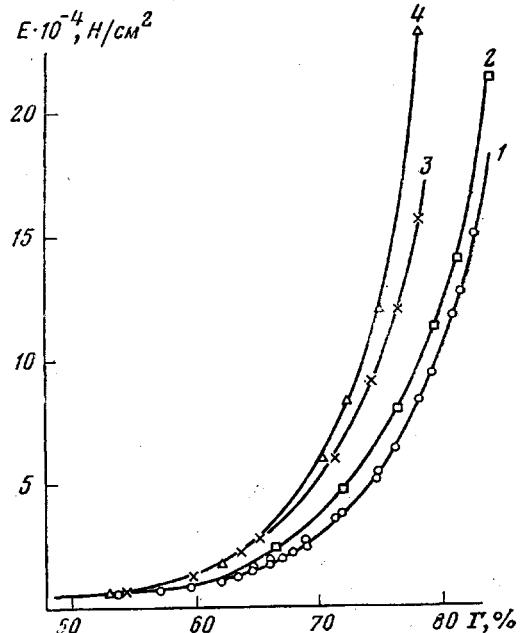


Рис. 1. Зависимость модуля упругости от глубины превращения полимера: 1 – без ингибитора, 2–4 – до глубины превращения Γ_0 без ингибитора, а далее с ингибитором при различных способах дополимеризации (2 – термический при 363K в течение 5 ч; 3 – радиационный при 293K , доза 1 Мрад, мощность дозы 166 рад/с; 4 – фотооблучение при 293K в стандартных условиях)

$E=30\,000\text{ H/cm}^2$. При дальнейшей полимеризации на очень малую глубину $\Delta\Gamma \approx 6\%$ структурные изменения в неингибированном (эталонном) образце, характеризуются приращениями $\Delta E=60\,000-30\,000=30\,000\text{ H/cm}^2$, а в ингибированном $\Delta E=140\,000-30\,000=110\,000\text{ H/cm}^2$. Аналогичные по масштабам эффекты получаются при сопоставлении любых пар ингибированного и эталонного образцов (рис. 2, а).

Эти результаты приводят к следующим совершенно очевидным выводам. Во-первых, на глубоких стадиях трехмерной полимеризации ТГМ-3 малые полимеризационные превращения вызывают резкие структурные изменения (резкое увеличение E), как в присутствии так и в отсутствие ингибиторов. Следовательно, явление монолитизации, описанное и интерпритированное ранее [6], наблюдается и в случае действия сильных ингибиторов, что, конечно, нельзя предположить заранее. Во-вторых, в присутствии сильного ингибитора прирост структуры, ответственной за монолитизацию, нормированной на прирост глубины полимеризации, несогласимо выше, чем в отсутствие ингибитора. Иными словами, в присутствии ингибитора протекает более эффективная реакция структурообразования. С химической точки зрения полимеризация метакрилатов моновариантна в любых условиях; это просто соединение метакрильных групп в цепочки, а ингибитор может лишь уменьшать длины цепей. Поэтому увеличение эффективности структурообразования в присутствии ингибитора – парадоксальный результат, если не принимать во внимание микрогетерогенную модель радикально-инициированной трехмерной полимеризации [3, 9].

С позиции же модели зерен полученный результат представляется совершенно естественным. Действительно, очевидно, что одна и та же реакция полимеризации, протекающая в двух различных зонах (2 или 3) дает

совершенно неравноденный вклад в структурообразование типа монолитизации (образование монолита за счет сращивания зерен). Реакция, протекающая в зоне 2, несоизмеримо более эффективна, так как является исключительно реакцией сращивания уже соприкасающихся элементов. Стоит только предположить, что ингибитор, диффундирующий в образец извне, неспособен проникать в зону 2 из-за диффузионных затруднений (и поэтому ингибируется лишь малоэффективная реакция в зоне 3), как действие ингибитора перестает представляться парадоксальным. Тогда при дополнительной полимеризации на одну и ту же величину $\Delta\Gamma$ в случае отсутствия

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

Свойства фортамина		Способ дополнительной полимеризации	Свойства полимера после дополнительной полимеризации				
$\Gamma_{\text{п.}} \%$	$E_{\text{п.}} \text{Н/см}^2$		$\Gamma, \%$	$E, \text{Н/см}^2$	$\Delta\Gamma, \%$	$\Delta E, \text{Н/см}^2$	$\Delta E/\Delta\Gamma$
53,5	5000	Фотополимеризация	53,7	5000	0,2	—	—
	10 000		63,0	17 000	1,0	7000	7000
	18 000		70,4	58 000	4,4	40 000	9090
	18 500		72,5	81 000	6,5	95 000	15 300
	51 000		79,0	230 000	4,5	179 000	44 750
54	6000	Радикальная полимеризация	54,1	6000	0,1	—	—
	7500		59,7	11 000	0,2	3500	17 500
	11 500		63,6	22 000	0,3	10 500	35 000
	14 000		65,0	27 000	0,6	13 000	21 670
	21 000		71,5	59 000	3,5	38 000	10 860
	35 000		74,5	91 000	3,1	56 000	18 060
	63 000		78,5	156 000	2,0	93 000	46 500
	118 000		84,5	215 000	3,5	97 000	27 700
Термическая полимеризация							
57	6000		57,2	6000	0,2	—	—
64,6	15 000		65,4	18 000	0,8	3000	3750
66	17 000		67,2	25 000	1,2	8000	6670
69	26 000		74,3	58 000	5,3	32 000	6040
71,8	37 000		76,1	74 000	4,3	37 000	8600
75	53 000		78,1	104 000	3,9	51 000	13 070
81	118 000		84,5	215 000	3,5	97 000	27 700

* Стандартные условия дополнительной полимеризации указаны в подписи к рис. 1.

ингидратора эта $\Delta\Gamma$ складывается из двух составляющих: $(\Delta\Gamma)_0 = (\Delta\Gamma_2)_0 + (\Delta\Gamma_3)_0$, а в присутствии ингибитора $\Delta\Gamma = (\Delta\Gamma_2)_n$ (индексы 2, 3 обозначают номера зон, а 0, и — без ингибитора и с ингибитором соответственно). Поэтому при сопоставлении одинаковых приращений глубин при дополнительной полимеризации, т. е. при $(\Delta\Gamma)_0 = (\Delta\Gamma)_n$ величина $(\Delta\Gamma_2)_n$ превышает величину $(\Delta\Gamma_2)_0$ на $(\Delta\Gamma_3)_0$. Принимая во внимание, что объем зоны соприкосновения зерен в начале стадии монолитизации всегда несоизмеримо меньше, чем зоны 3, можно полагать, что различие $(\Delta\Gamma_2)_n$ и $(\Delta\Gamma_2)_0$ будет очень сильным, что и приводит к резкому различию структуры и свойств при дополнительной полимеризации в присутствии и в отсутствие ингибитора. Достоверность предположения о неравномерном распределении ингибитора между зонами 2 и 3 обоснована результатами работы [7].

На рис. 2, а представлены приращения $\Delta\Gamma$ и ΔE при стандартной процедуре дополнительной полимеризации в функции от «стартовой» величины $\Gamma_{\text{п.}}$. Вид кривой $\Gamma = f(\Gamma_{\text{п.}})$, по-видимому, отражает характер изменения суммарного объема зоны 2 в образцах в ходе полимеризации. Очевидно, что приращение $\Delta\Gamma$ при дополнительной полимеризации ингибирированных образцов будет отличаться от нуля только в том случае, когда образцы в процессе фортаминации достигают глубины превращения Γ_n , при которой зерна начинают соприкасаться и соответственно появляются зоны типа 2, недоступные для ингибирирования. Эта критическая глубина полимеризации, судя по данным рис. 2, а, равна 53–58 %. Восходящая ветвь кривой $\Delta\Gamma = f(\Gamma_{\text{п.}})$ как раз и отражает возрастание суммарного объема зоны 2 как следствие роста вероятности соприкосновения зерен с увеличением глубины полимеризации. Нисходящая ветвь, очевидно, связана с исчерпанием поли-

меризационноспособного субстрата в зонах типа 2 на глубоких стадиях превращения. Максимальное значение $\Delta\Gamma$ тогда соответствует моменту полной реализации всех возможностей соприкосновения, т. е. такой стадии превращения, когда все зерна уже пришли в соприкосновение и поэтому нарастание суммарного объема типа зоны 2 либо совсем прекращается, либо резко замедляет темп.

Эффективность процесса монолитизации, количественной мерой которой служит приращение ΔE при дополимеризации, возрастает в функции от «стартовой» глубины превращения Γ_0 достаточно монотонно и не «чувствует» максимума на кривой (рис. 2, а) $\Delta\Gamma=f(\Gamma_0)$. Это лишний раз под-

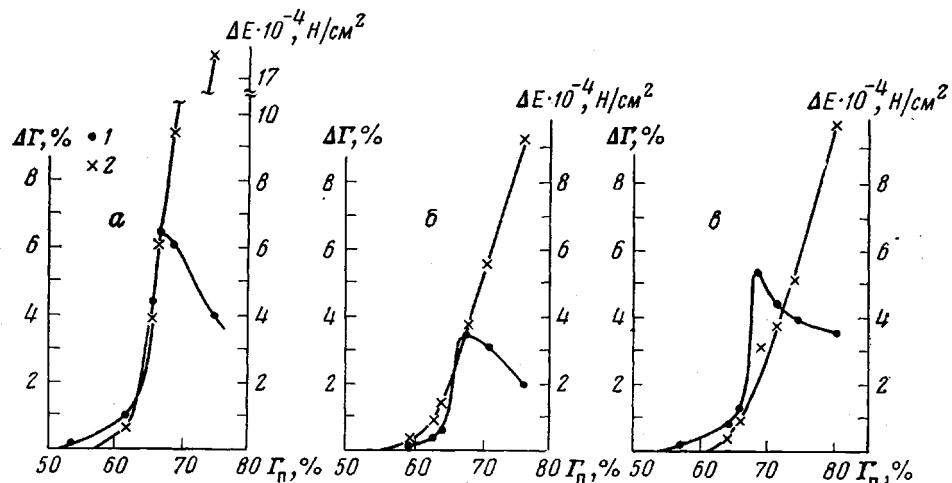


Рис. 2. Зависимость прироста глубины превращения $\Delta\Gamma$ (1) и прироста модуля упругости ΔE (2) при дополнительной полимеризации от глубины превращения исходного фортополимера: а – фотооблучение при 293К в стандартных условиях; б – радиационный способ облучения при 293К, в – доза 1 Мрад, мощность дозы 166 рад/с; в – термический способ облучения при 363К в течение 4 ч

черкивает специфику монолитизации – локализация реакции полимеризационного превращения в нужном месте (в зоне сращивания) важнее, чем суммарное число актов полимеризации (мерилом которого является $\Delta\Gamma$). Иными словами, при монолитизации первостепенное значение приобретает микротопология полимеризационного превращения.

Можно оценить нижнюю границу вклада полимеризационного процесса, локализованного в малоэффективной зоне, в суммарную глубину полимеризации, обеспечивающую данный уровень свойств полимера. С этой целью сравним полимеры с одинаковым уровнем E (например, с $E = 160\,000 \text{ Н/см}^2$) по глубине полимеризации (кривые 1 и 4 рис. 1). В отсутствие ингибитора, когда протекают оба процесса (и высокоэффективный (в зоне соприкосновения зерен), и малоэффективный (в широком заре между зернами)), выбранный уровень $E = 160\,000 \text{ Н/см}^2$ достигается при глубине полимеризации $\Gamma_0 = 83,5\%$. В присутствии ингибитора, селективно ингибирующего малоэффективный процесс, реакция полимеризации протекает преимущественно лишь в нужном месте, и выбранный уровень свойств соответственно, достигается при более низкой глубине превращения ($\Gamma_0 = 76,5\%$). Следовательно, величина $\Gamma_0 = 83,5\%$ содержит составляющую, равную, по крайней мере, $\Gamma_0 - \Gamma_0 = 7\%$, не вносящую никакого вклада в формирование данного свойства полимерного тела, т. е. минимальная величина суммарного вклада малоэффективного полимеризационного процесса составляет в данном случае 7%.

С целью выявления условий, влияющих на масштаб эффекта селективного (локального) ингибирования, варьировались способы инициирования при дополнительной полимеризации (γ -радиация и фотооблучение при комнатной температуре) и температура дополнительной полимеризации (повышена с комнатной до 363К).

Из таблицы, рис. 1 и 2, б видно, что переход от фотохимического способа инициирования к радиационному при постоянной (комнатной) температуре лишь незначительно влияет на масштаб проявления эффекта локального ингибиования. Повышение же температуры дополимеризации от комнатной до 363К приводит к почти полному исчезновению его, что, по-видимому, связано с уменьшением диффузионных затруднений для проникновения молекул ингибитора в зоны типа 2 при высоких температурах и соответственно со снижением микротопологической селективности при ингибиовании.

Для количественного сравнения различных способов дополимеризации по их эффективности целесообразно использовать отношение приращений $\Delta E/\Delta G$. Физический смысл этого отношения — прирост уровня свойств полимера на единицу глубины полимеризации. Поскольку величина $\Delta E/\Delta G$ зависит не только от способа дополимеризации, но также и от глубины превращения форполимера G_n (таблица), количественное сопоставление нужно проводить при фиксированном значении G_n , т. е. за меру эффективности того или иного способа дополимеризации нужно принимать величину $\Delta E/\Delta G$. В таблице приводится оценка эффективности в терминах $\Delta E/\Delta G$ для всех трех способов инициирования в присутствии ингибитора в широком интервале G_n . В случае полимеризации без ингибитора различия в величинах $\Delta E/\Delta G$ для разных способов инициирования и разной температуры не наблюдалось (результаты для фото и термоинициирования при одной и той же температуре совместились в единой кривой 1 рис. 1), а сама величина $\Delta E/\Delta G$ была меньше, чем в случае полимеризации в присутствии ингибитора, что вполне естественно в отсутствие эффектов, связанных с микротопологией ингибирующего воздействия.

В заключение отметим следующие детали микрогетерогенного механизма трехмерной радикально-инициированной полимеризации, которые удалось обосновать при помощи разработанного метода селективного (локального) ингибиования.

В области глубин полимеризации, меньших некоторой критической величины $G_{kp}=53-58\%$, наблюдается полное ингибиование процесса добавками ингибитора, вводимого извне (прирост ΔG при дополимеризации практически равен нулю). Следовательно, ингибитор при $G \leq G_{kp}$ полностью оккупирует зону полимеризационного превращения. Золь-гель-анализ реакционной системы показывает [9], что она состоит лишь из двух компонентов (густосетчатого полимера с предельной глубиной превращения и еще незаполимеризованного исходного жидкого метакрилата). Следовательно, проницаемой для молекул ингибитора эта система может оказаться лишь в том случае, если она имеет зернистую структуру, аналогичную представленной выше. А зона полимеризационного превращения при этом — тонкие периферические слои на поверхности зерен и промежутки между зернами. Тогда следует полагать, что материал периферических слоев и материал промежутков между ними достаточно рыхл и проницаем для молекул ингибитора.

На более глубоких стадиях превращения при $G > G_{kp}$ ингибиование, с одной стороны, перестает быть полным (величины ΔG при дополимеризации становятся больше нуля), а с другой — парадоксальным образом увеличивается темп формирования полезных свойств (упругости) относительно прироста ΔG по сравнению с неингибиованной полимеризацией. Отсюда следует, что при $G > G_{kp}$ зона полимеризационного превращения существует в виде двух типов — 2 и 3. Таким образом, удовлетворительная интерпретация парадоксального эффекта ингибиования позволила обосновать модель зерен, подтвердить наличие стадий монолитизации и выявить новые детали монолитизации — наличие двух типов полимеризационных процессов (приводящих к сращиванию зерен), различных по эффективности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Houwink R. Physikalische Eigenschaft und Feinbau von Natur Kunstarzen. Akademische Verlagesellschaft, Leipzig: 1934, S. 119, 133.
2. Берлин А. А., Кефели Т. Я., Королев Г. В. Полиэфиракрилаты, М.: Наука, 1967, с. 83.
3. Королев Г. В., Смирнов Б. Р., Творогов Н. Н. В кн.: Высокомолекулярные соединения, М.: Наука, 1970, с. 333.
4. Королев Г. В., Берлин А. А. Высокомолек. соед., 1962, т. 4, № 11, с. 1654.
5. Рощупкин В. П., Озерковский Б. В., Колмыков Ю. Б., Королев Г. В. Высокомолек. соед. А., 1977, т. 19, № 4, с. 699.
6. Березин М. П., Королев Г. В. Высокомолек. соед. А., 1980, т. 22, № 8, с. 1872.
7. Голиков И. В., Березин М. П., Могилевич М. М., Королев Г. В. Высокомолек. соед. А., 1979, т. 21, № 8, с. 1824.
8. Королев Г. В.—В кн.: Доклады I Всесоюзной конференции по химии и физико-химии полимеризационноспособных олигомеров. Черноголовка, ОИХФ, 1977, т. 1, с. 144.
9. Березин М. П., Лагунов В. М., Бакова Г. М., Королев Г. В. Высокомолек. соед. А., 1981, т. 23, № 2, с. 422.
10. Махонина Л. И. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Черноголовка: ОИХФ, 1968, 168 с.
11. Houben—Weyl, 1955, B. 3/1, S. 188.

Отделение Института химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
29.IX.1980

THE DETECTION AND STUDY OF LOCAL (SELECTIVE) INHIBITION EFFECT IN RADICAL-INITIATED THREE-DIMENSIONAL POLYMERIZATION OF TRIETHYLENE GLYCOL DIMETHACRYLATE

Lagunov V. M., Goltkov I. V., Korolev G. V.

Summary

The influence of 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl inhibitor introduced on intermediate stages of radical-induced three-dimensional polymerization of triethylene glycol dimethacrylate on the postpolymerization process has been studied. The lower modulus of elasticity of the samples obtained without an inhibitor comparing with inhibited ones for the same conversion was found.
