

Высокомолекулярные соединения

Серия А

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2000, том 42, № 10, с. 1637–1646

СИНТЕЗ
И ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

УДК 541(64+515):539.2

ДЕЙТЕРИРОВАННЫЙ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТ В ИССЛЕДОВАНИЯХ РАДИКАЛЬНОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ И СТРУКТУРЫ СОПОЛИМЕРОВ

© 2000 г. С. В. Курмаз, В. П. Тарасов, М. П. Березин, В. П. Рощупкин

Институт проблем химической физики Российской академии наук
142432 Московская обл., п/о Черноголовка

Поступила в редакцию 23.12.1999 г.

Принята в печать 12.04.2000 г.

По уменьшению интенсивности ИК-полос поглощения колебаний групп $D_2C=C-$ и $H_2C=C-$ исследована кинетика сополимеризации D-MMA с H-MMA и с диметакрилатами триэтиленгликоля и бутандиола. Показано, что изотопное замещение практически не влияет на реакционную способность связей $C=C$ метакрильной группы, и сополимеризация D-MMA с H-MMA протекает в азеотропном режиме. Кинетика трехмерной сополимеризации D-MMA с диметакрилатами не описывается моделью Майо–Льюиса, а определяется микрогетерогенным характером процесса, образованием боковых связей $C=C$, нарушением однородного распределения реагентов и стеклованием реакционной среды. Методом ЯМР 1H высокого разрешения подтверждено статистическое распределение мономерных звеньев в линейных сополимерах H-MMA с D-MMA и обнаружено неоднородное распределение сшивок в сетчатых сополимерах диметакрилата триэтиленгликоля с D-MMA.

ВВЕДЕНИЕ

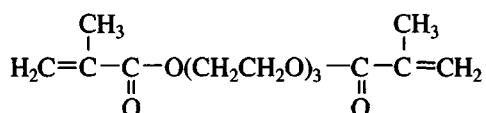
Интерес к радикальной сополимеризации MMA с различными моно- и полифункциональными метакрилатами определяется не только широким применением получаемых линейных и сетчатых сополимеров. Разнообразие молекулярной структуры метакриловых сомономеров в сочетании с тем, что истинная реакционная способность двойных связей в них и в MMA практически одинакова, сделали эти системы популярными модельными объектами для изучения влияния различных структурно-физических факторов на процесс сополимеризации. Так, исследования сополимеризации MMA с высшими метакрилатами дали важную информацию о влиянии стерических препятствий заместителей на эффективную реакционную способность сомономеров [1, 2] и о влиянии сетки топологических зацеплений на кинетику расхода метакрильных групп [3, 4], а исследования сополимеризации MMA с олигомерными диметакрилатами [5] выявили влияние химической сетки на скорость процесса.

Информативность модельных систем MMA–метакриловый мономер (олигомер) может быть значительно повышена путем замены MMA его дейтерированным аналогом (D-MMA) за счет улучшения “разрешающей способности” методов кинетических и структурных исследований. Один только переход от регистрации кинетики процесса методами калориметрии и дилатометрии к раздельной регистрации кинетики расхода каждого из сомономеров методом ИК-спектроскопии [6] позволяет получать прямую структурную информацию о мгновенном составе сополимера на всех этапах сополимеризации. Следует отметить, что при замене MMA дейтерированным аналогом не возникает осложнений, связанных с кинетическими изотопными эффектами, поскольку для констант сополимеризации этих мономеров выполняется соотношение $r_1 = r_2 = 1$ [7].

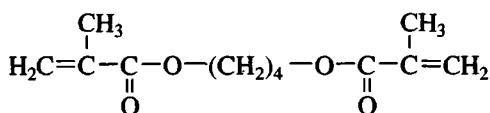
Важным преимуществом систем D-MMA–метакриловый мономер (олигомер) является и то, что структура получаемых сополимеров может быть изучена более детально, чем структура сополимеров на основе обычного MMA. Это обусловлено уменьшением перекрывания полос погло-

щения дейтерированных и протонсодержащих мономерных звеньев в ИК-спектрах и отсутствием поглощения немагнитных дейтерированных звеньев в спектрах ЯМР. Последнее обстоятельство позволяет селективно изучать состояние химических сшивок, образованных молекулами олигодиметакрилатов в матрице дейтерированного MMA [8].

В настоящей работе предлагаемый методический подход использован для сравнительного исследования кинетики линейной сополимеризации D-MMA с MMA и трехмерной сополимеризации D-MMA с олигомерными диметакрилатами с помощью ИК-спектроскопии и структуры полученных линейных и сетчатых сополимеров методом ЯМР ^1H высокого разрешения. С целью получения данных о роли молекулярной структуры сивающего агента в кинетике трехмерной сополимеризации в работе использованы олигодиметакрилаты с различной длиной и структурой олигомерного блока: диметакрилат триэтиленгликоля (ДМТЭГ)



и диметакрилат бутандиола (ДМБД)



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Диметакрилаты очищали путем сорбции на специальных колонках, наполненных активированным углем, силикагелем и окисью алюминия. Растворы олигомеров в бензole (1 : 1), предварительно осущенном над безводным Na_2SO_4 , дважды пропускали через колонку, затем растворитель отгоняли в вакууме. MMA обрабатывали 10%-ным NaOH до тех пор, пока раствор щелочи не переставал окрашиваться. Затем мономер промывали дистиллированной водой, высушивали над прокаленным CaCl_2 и перегоняли в токе аргона. В работе использовали полностью дейтерированный метилметакрилат (d_8) производства ПО “Изотоп”.

Кинетические исследования проводили в стандартных сборных кюветах при 30°C ; концентрация инициатора — дициклогексилпероксидикарбоната (ЦПК) составляла 1 мас. %. Спектры регистрировали на спектрофотометре “Specord IR-75”.

Кинетику сополимеризации MMA и олигомерных диметакрилатов с D-MMA изучали по уменьшению интенсивности ИК-полос поглощения валентных колебаний связей $\text{C}=\text{C}$ при 1638 (MMA,

ДМТЭГ, ДМБД) и 1592 cm^{-1} (D-MMA). Расход мономеров $\Gamma(t)$ определялся как отношение оптической плотности полосы поглощения в момент времени t (D_t) к ее значению в начальный момент времени D_0

$$\Gamma_t = 1 - D_t/D_0$$

В исследованных системах значения D_t/D_0 , измеренные в максимуме полосы, совпадают со значениями отношения D_t/D_0 интегральных оптических плотностей. Приводимые в статье кинетические данные основаны на изменении во времени величины $(D_t/D_0)_{\max}$. Отсутствие сдвига аналитических полос поглощения и неизменность их формы по ходу сополимеризации свидетельствует о том, что изменение физических параметров реакционной среды (вязкость, плотность) не сказывается на состоянии связей $\text{C}=\text{C}$.

Экспериментальные зависимости $\Gamma(t)$ с помощью компьютерной программы аппроксимировали полиномами четвертой степени, и путем последующего дифференцирования получали зависимости скорости сополимеризации мономеров от времени $v(t)$ и приведенные скорости $w = v/[M]$, где $[M]$ — текущая концентрация мономеров.

Образцы ПММА и сополимеров MMA с D-MMA для исследования методом импульсного ЯМР имели форму цилиндров диаметром 5 мм. Спектры ЯМР регистрировали на фурье-спектрометре РИ-2303 (частота 60 МГц по протонам) при комнатной температуре.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Линейная сополимеризация D-MMA с MMA

На рис. 1 представлены типичные кривые расхода D-MMA и H-MMA в процессе их сополимеризации. Видно, что зависимости $\Gamma(t)$ сомономеров практически совпадают в широком интервале глубин превращения. Это свидетельствует об азеотропном характере сополимеризации, при котором состав образующегося сополимера совпадает с составом мономерной смеси. Кинетическое поведение, аналогичное показанному на рис. 1, наблюдается и для других исследованных составов мономерных смесей. Это позволяет сделать вывод о том, что реакционная способность связей $\text{C}=\text{C}$ в D-MMA и H-MMA практически одинакова, и для констант сополимеризации этих мономеров выполняется соотношение $r_1 = r_2 = 1$. Ранее к аналогичному выводу пришли авторы работы [7], основываясь на анализе состава сополимеров D-MMA с H-MMA, выделенных из реакционной смеси при малой глубине превращения.

Таким образом, данные о кинетике сополимеризации D-MMA с H-MMA и константах их сопо-

лимеризации указывают на то, что образующиеся сополимеры должны иметь статистическое распределение мономерных звеньев. Независимое подтверждение статистической структуры сополимеров D-MMA с H-MMA было получено методом ЯМР ^1H -спектроскопии высокого разрешения. Применение этого метода для исследования строения дейтерийсодержащих сополимеров основано на зависимости ширины линии ЯМР-спектра от энергии магнитного диполь-дипольного взаимодействия между близайшими H-содержащими звеньями [8]. Поскольку в исследованных сополимерах звенья D-MMA выступают в роли немагнитного разбавителя, энергия взаимодействия звеньев H-MMA и, следовательно, ширина линии ЯМР должны определяться характером чередования различных звеньев вдоль цепи, которое в свою очередь задается значениями констант сополимеризации r_1 и r_2 .

Из рис. 2 видно, что в спектрах сополимеров, содержащих до 20% звеньев H-MMA линия ЯМР ^1H остается узкой. Это указывает на то, что в данной области составов в цепях сополимеров доминируют одиночные звенья H-MMA, разделенные блоками звеньев D-MMA и поэтому слабо взаимодействующие друг с другом. Дальнейшее повышение содержания звеньев H-MMA приводит к постепенному увеличению ширины линии ЯМР-спектра. Это уширение связано с ростом доли звеньев H-MMA, входящих в состав диад, триад и более длинных последовательностей и усилением магнитного диполь-дипольного взаимодействия между ними. Таким образом, данные ЯМР-спектроскопии свидетельствуют о статистическом распределении звеньев D-MMA и H-MMA в цепях сополимеров и тем самым подтверждают вывод об одинаковой реакционной способности D-MMA и H-MMA.

Трехмерная сополимеризация D-MMA с олигодиметакрилатами

Кинетика трехмерной сополимеризации D-MMA с ДМБД и ДМГЭГ значительно отличается от кинетики линейной сополимеризации D-MMA с H-MMA. Учитывая, что истинная реакционная способность связей C=C в D-MMA и в олигодиметакрилатах одинакова, эти различия следует относить за счет влияния структуры образующегося сетчатого сополимера на процесс сополимеризации. Оказалось, что степень этого влияния существенно зависит от содержания в реакционной смеси сшивающего агента.

Из сравнения рис. 1 и 3 видно, что введение уже 20% олигодиметакрилата сдвигает начало автоускорения реакции в область меньших глубин пре-

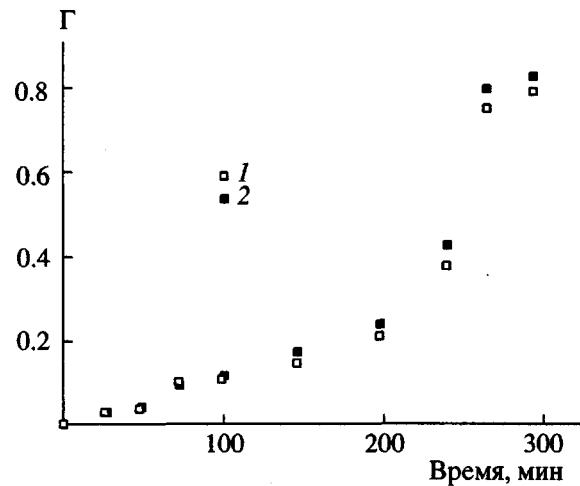


Рис. 1. Кинетика сополимеризации MMA (1) с D-MMA (2). Состав мономерной смеси 50:50 мас. %.

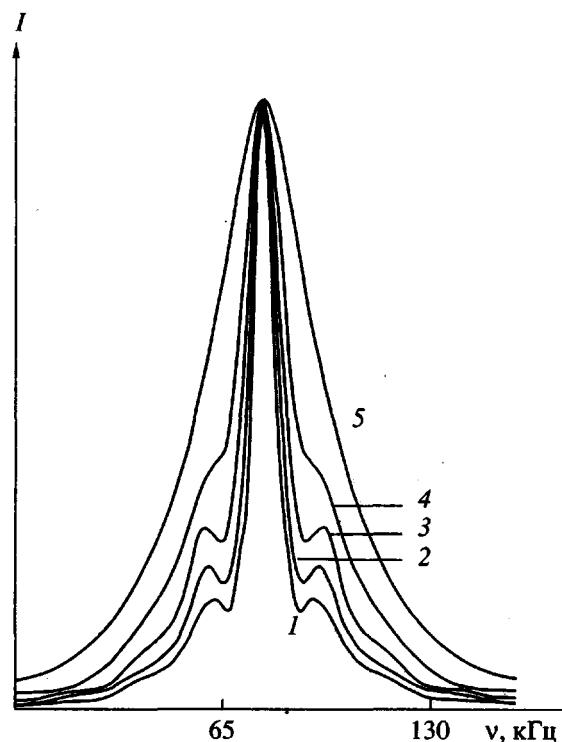


Рис. 2. Зависимость ширины линии ЯМР-спектра в сополимерах D-MMA с H-MMA от содержания H-MMA: 1 (1), 5 (2), 20 (3), 50 (4) и 100% (5). ν – частота.

вращения сомономеров. Более раннее начало автоускорения естественно объяснить уменьшением константы обрыва растущих макрорадикалов вследствие их локализации в образующихся микрогелевых частицах сетчатого сополимера. Следует отметить, что при данном содержании сшивающего агента иммобилизация макрорадикалов

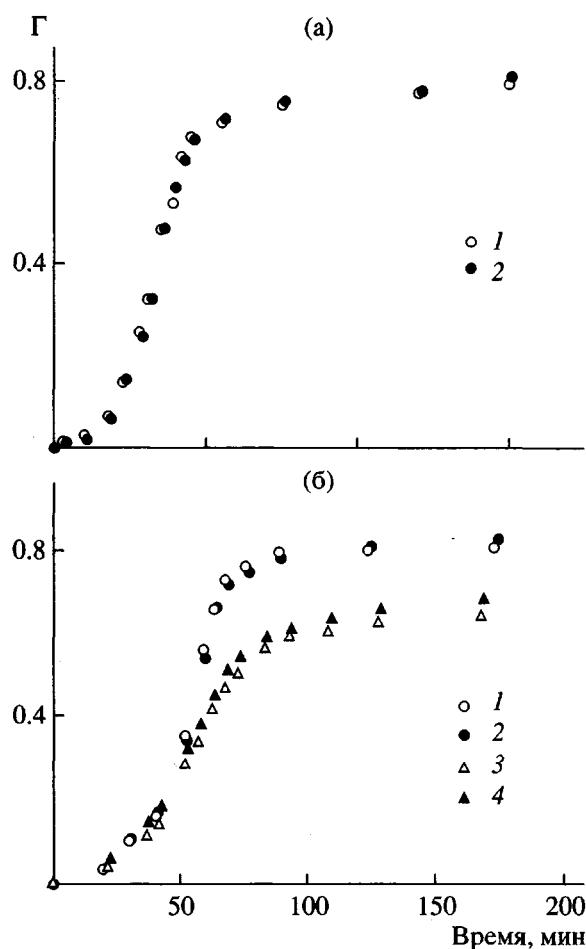


Рис. 3. Кинетика сополимеризации ДМБД (1) с D-MMA (2) (а) и ДМТЭГ (1, 3) с D-MMA (2, 4) (б). Состав мономерной смеси 22 : 78 мас. % (а); 20 : 80 и 50 : 50 мас. % соответственно (б).

сказывается лишь на реакции их рекомбинации, но не влияет на реакцию роста цепей и состав сополимера, о чем свидетельствует практически полное совпадение кривых конверсии D-MMA и метакрильных групп DMBD и DMTEG (рис. 3). При этом, как и в случае линейной сополимеризации D-MMA с H-MMA, конверсия сомономеров достигает 85%.

Увеличение содержания сшивающего агента до 50% приводит к уменьшению предельных конверсий сомономеров до 70% и нарушению квазизадропного характера сополимеризации при высоких степенях превращения (рис. 3б, кривые 3, 4). При этом достигается большая глубина превращения D-MMA по сравнению с глубиной превращения метакрильных групп DMTEG. Приведенные данные показывают, что на глубоких стадиях сополимеризации реакция роста цепей контролируется уже не истинной реакционной способнос-

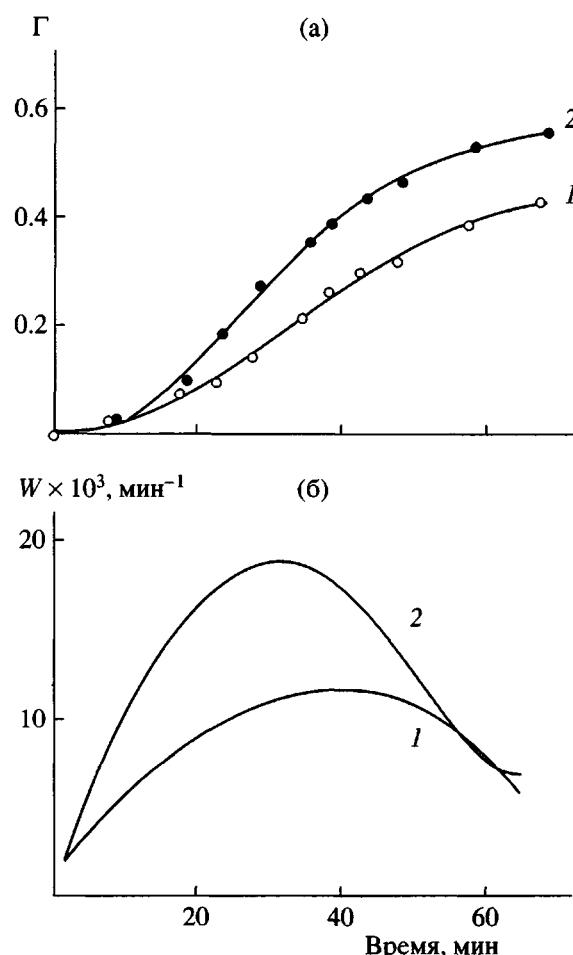


Рис. 4. Кинетика сополимеризации ДМТЭГ (1) с D-MMA (2): а – кривые конверсии; б – приведенные скорости сополимеризации. Состав мономерной смеси 80 : 20 мас. %.

тью связей C=C метакрильных групп, а такими структурно-физическими факторами, как образование боковых связей C=C и стеклование реакционной среды, в разной степени влияющих на молекулярную подвижность D-MMA и олигодиметакрилата. Увеличение различий в эффективной реакционной способности метакрильных групп сомономеров должно приводить к появлению композиционной неоднородности полиметакрилатных цепей и к неоднородному распределению химических сшивок.

При повышении содержания сшивающего агента до 80% кривые конверсии D-MMA и метакрильных групп олигодиметакрилатов расходятся практически с самого начала реакции сополимеризации. При этом D-MMA сополимеризуется с более высокими скоростями, достигая существенно больших глубин превращения по сравнению с метакрильными группами олигомеров (рис. 4, 5). Это озна-

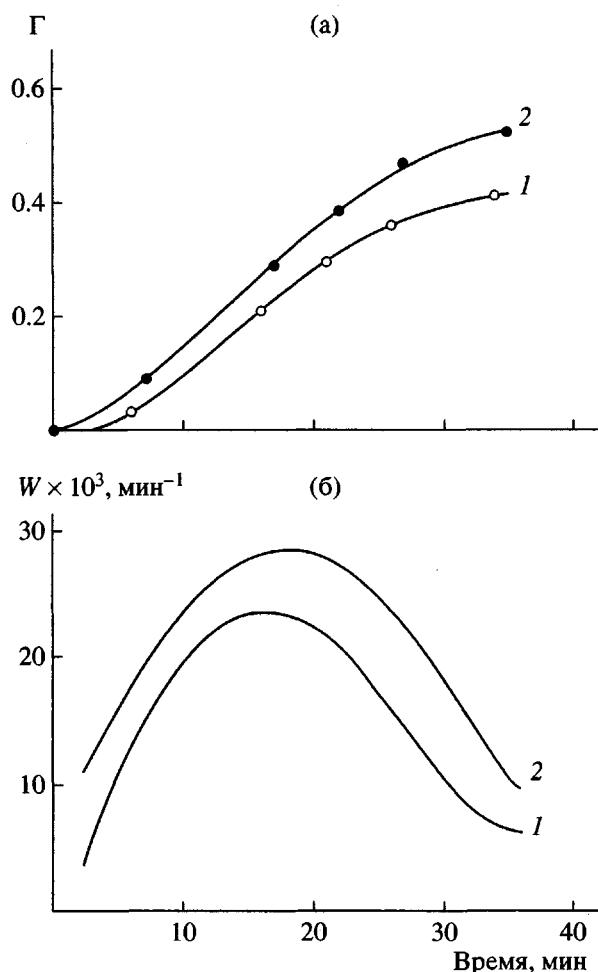


Рис. 5. Кинетика сополимеризации ДМБД (1) с D-MMA (2): а – кривые конверсии; б – приведенные скорости сополимеризации. Состав мономерной смеси 78 : 22 мас. %.

чает, что при высоком содержании сшивающего агента относительная реакционная способность метакрильных групп сомономеров определяется не их химической природой, как в случае линейной сополимеризации D-MMA с H-MMA, а структурно-физическими превращениями реакционной среды, связанными с образованием сетчатого сополимера.

При интерпретации кинетических особенностей трехмерной радикальной сополимеризации следует учитывать, что процесс, как и при гомополимеризации олигодиметакрилатов, носит микрогелевогеный характер и идет через стадию образования микрогелевых частиц, несущих иммобилизованные радикалы и боковые метакрильные группы [9–11].

Естественно, что из-за ограничений молекуллярной подвижности эффективная реакционная способность боковых групп (M_6) существенно снижена по сравнению с метакрильнымигруппами

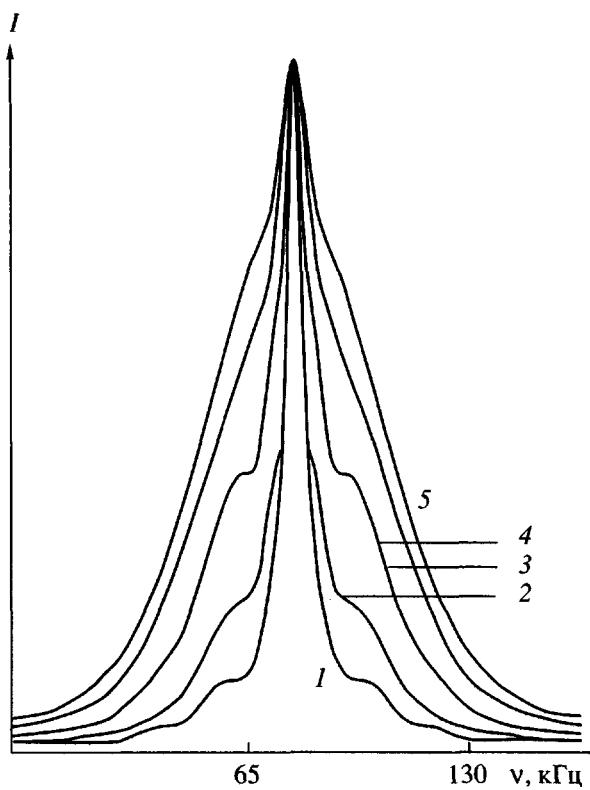


Рис. 6. Зависимость ширины линии ЯМР-спектра в сетчатом сополимере ДМТЭГ с D-MMA от содержания ДМТЭГ: 1 (1), 5 (2), 20 (3), 50 (4) и 100% (5).

ми в молекулах олигодиметакрилата (M_0). Это является одной из причин того, что валовая приведенная скорость расхода метакрильных групп сшивающего агента $w_1 = v_1/[M_1]$, где $M_1 = [M_0] + [M_6]$, оказывается ниже скорости расхода дейтерированного метилметакрилата w_2 . Дополнительной причиной того, что w_1 оказывается ниже, чем w_2 , может быть процесс микросинерезиса, вследствие которого локальные концентрации реагентов в активной зоне реакции вблизи иммобилизованных на микрогелевых частицах радикалов роста R^* отличаются от средних значений $[M_1]$ и $[M_2]$, регистрируемых методом ИК-спектроскопии и используемых при расчетах w_1 и w_2 .

Кинетическая неоднородность процесса трехмерной сополимеризации D-MMA с олигодиметакрилатами должна приводить к композиционной неоднородности образующихся сетчатых сополимеров. Это подтверждают данные исследования спектров ЯМР ^1H сополимеров D-MMA с ДМТЭГ, полученных при широком варьировании состава исходных мономер-олигомерных смесей (рис. 6).

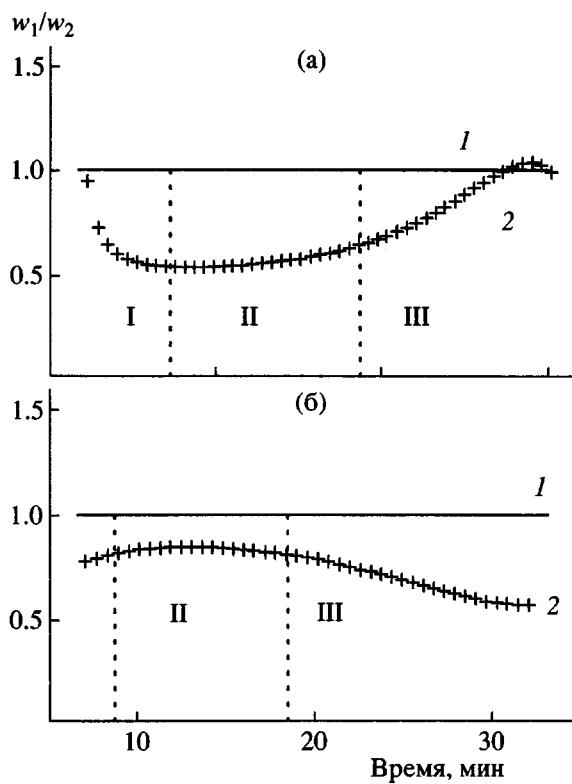


Рис. 7. Отношение приведенных скоростей сополимеризации w_1/w_2 : а – ДМТЭГ с D-MMA (80 : 20 мас. %); б – ДМБД с D-MMA (78 : 22 мас. %). 1 – расчет по уравнению (1), 2 – эксперимент. I, II, III – этапы сополимеризации.

Из сравнения рис. 6 и 2 видно, что, в отличие от линейных сополимеров D-MMA с H-MMA, в сетчатых сополимерах D-MMA с ДМТЭГ рост ширины линий спектра ЯМР ^1H начинается уже при малом содержании звеньев ДМТЭГ в сополимере. Этот результат свидетельствует о пространственно неоднородном распределении сшивок в объеме сетчатого сополимера. Одной из причин такой неоднородности может быть микросинерезис, приводящий к выдавливанию D-MMA из микрогелевых частиц и увеличению локальной концентрации сшивок внутри последних.

Структурно-кинетическая модель трехмерной сополимеризации

Приведенные данные показывают, что для трехмерной радикальной сополимеризации характерна тесная взаимосвязь кинетики расхода сомономеров с эволюцией структуры и свойств реакционной среды по ходу процесса. Это важное обстоятельство практически не учитывается при построении фор-

мализованных математических моделей [12, 13]. Учитывая сказанное, актуальной является задача количественной оценки влияния различных структурно-физических факторов на кинетику трехмерной сополимеризации на основе упрощенных структурно-кинетических моделей.

В случае линейной сополимеризации такая оценка обычно осуществляется путем сравнения экспериментальных составов сополимеров с вычисленными на основе тех или иных модельных представлений о механизме процесса [14]. Так, использование модели Майо-Льюиса с независящими от состава реакционной среды константами сополимеризации и усредненными по всему объему реакционной системы концентрациями сомономеров позволило обнаружить эффект селективной сорбции одного из сомономеров растворяющим макрорадикалом [15], а также показать, что при сополимеризации водорастворимых мономеров состав сополимеров мало зависит от конверсии и определяется гидрофобными взаимодействиями в водных растворах полимеров [16]. Такой подход практически неприменим в случае трехмерной сополимеризации из-за трудностей, связанных с выделением и анализом состава сетчатых сополимеров по ходу реакции.

В случае трехмерной сополимеризации целесообразно использовать универсальный метод структурно-кинетического анализа [6], основанный на сопоставлении экспериментальных значений отношений скоростей сополимеризации мономеров w_1/w_2 с вычисленными с помощью уравнения Майо-Льюиса, представленного в кинетической форме

$$\frac{w_1}{w_2} = \frac{r_1[M_1] + [M_2]}{r_2[M_2] + [M_1]}, \quad (1)$$

где r_1 и r_2 – константы сополимеризации, $[M_1]$ и $[M_2]$ – концентрации сомономеров, определенные из экспериментальных зависимостей $\Gamma(t)$.

Рисунок 7 позволяет провести сравнение экспериментальных значений отношений приведенных скоростей сополимеризации D-MMA с олигодиметакрилатами (w_1/w_2)_{exp}, полученных из экспериментальных данных (рис. 4 и 5) со значениями (w_1/w_2)_c, рассчитанными на основании уравнения (1) в предположении, что реакционная способность D-MMA и метакрильных групп сивающего агента одинакова ($r_1 = r_2 = 1$).

Из рис. 7а видно, что процесс сополимеризации D-MMA с ДМТЭГ можно условно разделить на три этапа, существенно отличающиеся поведением отношения (w_1/w_2)_c. Это означает, что по мере образования сополимера в реакционной сре-

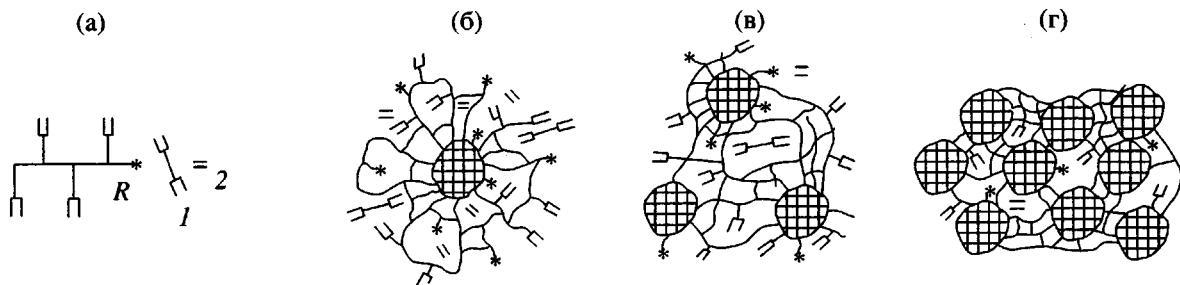


Рис. 8. Схематическое представление эволюции структуры реакционной среды в ходе трехмерной радиальной сополимеризации. 1 – олигодиметакрилат, 2 – сомономер. Пояснения в тексте.

де по ходу процесса начинают доминировать различные структурно-физические факторы, по-разному влияющие на скорость сополимеризации w_1 и w_2 . Рассмотрим поэтапно возможные механизмы этого влияния, пользуясь представлением об эволюции реакционной среды, схематически показанном на рис. 8.

Из рис. 7а видно, что лишь на начальном этапе реакции величина $(w_1/w_2)_0$, близка к значению $(w_1/w_2)_p = 1$, рассчитанному в предположении, что процесс следует модели Майо-Льюиса. Затем отношение $(w_1/w_2)_0$ быстро убывает и уже при глубинах превращения менее 5% достигает значения 0.6. Естественно предположить, что этот короткий этап соответствует переходу от режима линейной сополимеризации, связанного с образованием и ростом гребнеобразных макрорадикалов (рис. 8а), к режиму собственно трехмерной сополимеризации, обусловленному образованием микрогелевых частиц – микрореакторов, несущих иммобилизованные радикалы и подвешенные метакрильные группы (рис. 8б).

Второй этап сополимеризации характеризуется примерным постоянством отношения $(w_1/w_2)_0$, на уровне 0.5–0.6. Окончание этого этапа, судя по данным рис. 4, приходится на начало автоторможения реакции сополимеризации D-MMA и метакрильных групп ДМТЭГ. Следует отметить, что отношение $(w_1/w_2)_0$ является усредненной характеристикой влияния среды на кинетику сополимеризации. Это обусловлено тем, что как и в случае трехмерной гомополимеризации диметакрилатов [17], локальные значения скоростей сополимеризации w_1 и w_2 зависят от морфологической локализации макрорадикалов в микрогелевых частицах (рис. 8б). Естественно предположить, что на поверхности частиц, где стерические препятствия и диффузионные ограничения на подпитку растущих макрорадикалов сомономерами минимальны, выполняется соотношение $w_1 \geq w_2$, а внутри микрогелей, где эти факторы велики, $w_1 < w_2$.

Заключительный этап реакции (рис. 7а), характеризующийся ростом отношения w_1/w_2 , связан с автоторможением реакции сополимеризации D-MMA и метакрильных групп ДМТЭГ (рис. 4). В рамках схемы, иллюстрирующей эволюцию реакционной среды, это автоторможение можно связать с началом перекрывания периферии микрогелевых частиц, их сращиванием и образованием фрагментов макрогеля (рис. 8в). Результатом этого является уменьшение вклада быстрой реакции на поверхности частиц и падение наблюдаемых значений w_1 и w_2 . Следует также учитывать, что на этом этапе процессы стеклования, которые до того развивались во внутренних областях микрогелей, начинают охватывать весь объем реакционной среды, и реакция сополимеризации не только боковых метакрильных групп, но и молекул D-MMA и ДМТЭГ протекает в диффузионном режиме. По мере развития стеклования наступает момент, когда величина $(w_1/w_2)_0 = 1$ (рис. 7а). Такой возврат процесса к режиму “идеальной сополимеризации” связан не с равенством констант сополимеризации, а с жестким диффузионным контролем реакции роста цепи.

Микрогетерогенный характер процесса, локальный синерезис реагентов, вызванный увеличением концентрации сшивок внутри микрогелевых частиц, и стеклование реакционной среды в той или иной степени присущи трехмерной сополимеризации многих олигодиметакрилатов [18]. Однако проявления этих структурно-физических факторов в кинетике сополимеризации сильно зависят от молекулярной структуры олигодиметакрилата. Об этом свидетельствуют существенные различия в поведении величины $(w_1/w_2)_0$, наблюдаемые при сравнении сополимеризации D-MMA с ДМТЭГ и D-MMA с ДМБД (рис. 7).

Из рис. 7б видно, что сополимеризация D-MMA с ДМБД на второй стадии, предшествующей автоторможению, характеризуется значением

$(w_1/w_2)_s \approx 0.8$. Эта величина существенно ближе к значению $(w_1/w_2)_p = 1$, следующему из модели Майо–Льюиса, чем величина, наблюдаемая в случае сополимеризации D-ММА с ДМТЭГ (рис. 7а).

Следует отметить, что к интерпретации расхождений между расчетными и экспериментальными величинами w_1/w_2 возможны два разных подхода. Первый связан с предположением, что на второй стадии существенно изменяются константы сополимеризации D-ММА и метакрильных групп олигодиметакрилатов. В рамках этого предположения расхождения между величинами $(w_1/w_2)_p$ и $(w_1/w_2)_s$ можно устранить путем замены в уравнении (1) истинных констант сополимеризации $r_1 = r_2 = 1$ на подходящие значения $r_1 < r_2$. Однако веским аргументом против такого подхода является то, что истинная реакционная способность метакрильных групп не изменяется во всех исследованных нами процессах сополимеризации, о чем свидетельствует неизменность частот валентных колебаний связей C=C. В то же время, как показано в работе [19], в процессах линейной радикальной сополимеризации реальные изменения констант сополимеризации виниловых мономеров сопровождаются существенным изменением частот колебаний.

Более обоснованным представляется другой подход, основанный на предположении, что наблюдаемые расхождения вызваны тем, что при определении $(w_1/w_2)_s$ используются концентрации метакрильных групп, усредненные по всему объему реактора. В связи с этим величину

$$K = \frac{(w_1/w_2)_s}{(w_1/w_2)_p} \quad (2)$$

можно рассматривать как коэффициент, характеризующий отклонение локальной концентрации D-ММА и метакрильных групп олигомеров в окрестности растущих макрорадикалов от среднего значения по всему объему реактора, регистрируемого методом ИК-спектроскопии.

Следует отметить, что по своему смыслу коэффициент K аналогичен коэффициенту распределения мономеров K_x , введенному в работе [20] для оценки соотношения между локальными и глобальными концентрациями сомономеров, в процессах линейной сополимеризации

$$[M_1]/[M_2] = K_x [M_1^0]/[M_2^0]$$

В настоящее время не существует прямых экспериментальных методов определения локальных концентраций сомономеров в полимеризующихся средах. Поэтому для оценки K_x применяют

косвенные приемы. Так, в работе [21] для этой цели предлагается использовать соотношение между кажущимися константами сополимеризации в растворителе r_p и, принимаемыми за истинные, константами сополимеризации в масце r_m

$$r_p = K_x r_m$$

Интересный метод определения K_x , основанный на расчетах энергии взаимодействия растущего радикала с молекулами сомономеров и растворителя, предложен в работе [22]. Особенностью коэффициента распределения K , определяемого из соотношения (2), является то, что он может использоваться для структурно-кинетического анализа как линейной, так и трехмерной сополимеризации во всем интервале глубин превращения.

При анализе данных, представленных на рис. 7, следует учитывать, что в рассмотренных случаях величина коэффициента $K = (w_1/w_2)_s$, поскольку расчетное значение $(w_1/w_2)_p = 1$ во всем интервале глубин превращения. Судя по значениям K на второй стадии, отклонение состава мономер-олигомерной смеси $[M_1]/[M_2]$ в активной зоне реакции сильнее выражено при сополимеризации D-ММА с ДМТЭГ, чем D-ММА с ДМБД. Поскольку на второй стадии реакция в основном локализована в микрогелевых частицах (рис. 8б), можно предположить, что микросинерезис, обусловленный увеличением густоты сетки в микрогелях, сопровождается изменением величины $[M_1]/[M_2]$ вдоль радиуса частиц, причем градиент состава сильнее выражен в случае ДМТЭГ ($K = 0.6$), чем ДМБД ($K = 0.8$), из-за разницы в размерах и коэффициентах поступательной диффузии олигомеров. Следует учитывать, что некоторое влияние на величину K в микрогелях могут оказывать и различия в термодинамическом сродстве D-ММА и олигомеров к образующемуся сетчатому сополимеру. Причина этих различий в том, что в ДМТЭГ олигомерный блок обладает гидрофильными, а в ДМБД – гидрофобными свойствами.

Из рис. 7б видно, что на заключительной стадии реакции величина w_1/w_2 , в отличие от системы D-ММА–ДМТЭГ (рис. 7а), плавно уменьшается. Данная стадия соответствует снижению скоростей сополимеризации D-ММА и метакрильных групп олигомеров (рис. 4, 5). Известно, что автоторможение реакции трехмерной гомополимеризации олигодиметакрилатов обусловлено уменьшением молекулярной подвижности вследствие стеклования реакционной среды и образования большого количества боковых метакрильных групп [23]. С учетом этого различное поведение величины w_1/w_2 на третьей стадии естественно объяс-

нить различиями в длине и конформационной подвижности олигомерных блоков молекул ДМТЭГ и ДМБД. По-видимому, более короткий и жесткий блок $-(\text{CH}_2-)_4$ в ДМБД намного сильнее ограничивает возможности диффузии боковых метакрильных групп, чем блок $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-)_3$ в ДМТЭГ.

Следует отметить, что третья стадия имеет решающее значение для формирования конечной структуры и свойств образующегося полимера (рис. 8г). Это связано с преимущественной локализацией реакции в полимерной матрице между сильно сшитыми микрогелевыми частицами. Развитие процесса стеклования и ограничение молекулярной подвижности реагентов приводит к незавершенности сеткообразования в матрице и, как следствие, к низким физико-механическим свойствам полимера. Увеличение температуры на заключительной стадии реакции позволяет существенно увеличить скорости сополимеризации и степень конверсии как D-MMA, так и метакрильных групп олигодиметакрилатов, что приведет к выравниванию плотности сетки и улучшению свойств сополимеров. Эти данные будут предметом отдельного сообщения.

Рассмотренная структурно-кинетическая модель трехмерной сополимеризации полностью согласуется с данными об эволюции структуры реакционной среды в процессе сополимеризации MMA с диметакрилатом этиленгликоля, полученными методом гель-золь-анализа [24]. Подтверждением правильности модели служит также наличие на поверхности разрушения сополимеров MMA с ДМТЭГ и диметакрилатом этиленгликоля областей локальной пластической деформации, свидетельствующих, что эти сополимеры состоят из плотно сшитых микрогелевых частиц, окруженных матрицей редко сшитого сополимера [25].

Полученные в работе данные показывают, что использование меченых изотопами мономеров позволяет существенно увеличить объем информации о кинетике реакций сополимеризации и процессах формирования структуры сополимеров за счет возможности раздельной регистрации расходования сомономеров и селективного исследования элементов структуры сополимеров, образованных мечеными звенями.

Авторы выражают благодарность Г.В. Королева за интерес к работе и полезные советы, а также участникам Полимерного семинара ИПХФ РАН за обсуждение работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.

1. *Sthal G. Allan* // Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1978. V. 19. № 1. P. 699.
2. *Ito K., O'Driscoll K.F.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1979. V. 17. P. 3913.
3. *Траченко Д.В., Лачинов М.Б.* // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 1. С. 98.
4. *MacManus N.T., Penlidis A.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1995. V.34. № 2. P. 237.
5. *Берлин А.А., Королев Г.В., Кефели Т.Я.* Акриловые олигомеры и материалы на их основе. М.: Химия, 1983.
6. *Курмаз С.В., Роцупкин В.П.* // Высокомолек. соед. Б. 1997. Т. 39. № 9. С. 1557.
7. *Wittmer P., Bock H., Naarman H., Schmitt B.J.* // Makromol. Chem. 1981. B. 182. № 9. S. 2505.
8. *Курмаз С.В., Березин М.П., Тарасов В.П., Роцупкин В.П.* // Тез. докл. 5 конф. "Химия и физикохимия олигомеров". Черноголовка, 1994. С. 198.
9. *Dusek K.* // Collect. Czech. Chem. Commun. 1993. V. 58. P. 2245.
10. *Roshchupkin V.P., Kurmaz S.V.* // Polymeric Materials Encyclopedia / Ed. by Salamone C. Boca Raton, FL: CRC Press, 1996. V. 7. P. 30.
11. *Chiu J., Lee L. James* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1995. V. 33. P. 257.
12. *Kurdikar D. L., Peppas N.A.* // Macromolecules. 1994. V. 27. P. 4084.
13. *Okay O.* // Polymer. 1994. V. 35. № 4. P. 796.
14. *Мягченков В.А., Френкель С.Я.* Композиционная неоднородность сополимеров. Л.: Химия, 1988.
15. *Смирнова Л.А., Туршатов А.А., Пастухов М.О., Семчиков Ю.Д.* // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 10. С. 1653.
16. *Громов В.Ф., Бунэ Е.В., Барабанова А.И., Козлова Н.В., Журавлева И.Л., Телешов Э.Н.* // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 11. С. 1818.
17. *Роцупкин В.П., Озерковский Б.В., Карапетян З.А.* // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 10. С. 2239.
18. *Курмаз С.В.* // Дис. ... канд. хим. наук. Черноголовка: ИПХФ РАН, 1999.

19. Кабанов В.А., Зубов В.А., Семчиков Ю.Д. Комплексно-радикальная сополимеризация. М.: Химия, 1987.
20. Harwood H.J. // Makromol. Chem., Macromol. Symp. 1987. V. 10/11. P. 331.
21. Klumperman B., O'Driscoll K.F. // Polymer. 1993. V. 34. P. 1032.
22. Kaim A., Oracz P. // Polymer. 1999. V. 40. P. 6925.
23. Кочервинский В.В., Карапетян З.А., Рошупкин В.П., Смирнов Б.Р., Королев Г.В. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 11. С. 2425.
24. Чмыхова Т.Г., Самарин Е.Ф., Штаркман Б.П. // Тез. докл. Всесоюз. конф. "Радикальная полимеризация". Горький, 1989. С. 161.
25. Atsuta M., Turner D.T. // Polym. Eng. Sci. 1982. V. 22. P. 438.

Deuterated Methyl Methacrylate in the Study of Radical Copolymerization and Copolymer Structure

S. V. Kurmaz, V. P. Tarasov, M. P. Berezin, and V. P. Roshchupkin

*Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
p/o Chernogolovka, Moscow Oblast, 142432 Russia*

Abstract—The kinetics of the copolymerization of D-MMA with H-MMA, triethylene glycol dimethacrylate, and butanediol dimethacrylate was studied by measuring a decrease in intensity of the IR absorption bands of the $D_2C=C-$ and $H_2C=C-$ group vibrations. It was shown that isotope substitution has a negligible effect on the reactivity of C=C bonds of the methacrylate group, so that the copolymerization of D-MMA with H-MMA proceeds in an azeotropic mode. The Mayo-Lewis model cannot describe the kinetics of the bulk copolymerization of D-MMA with dimethacrylates, which is determined by a number of factors including a microheterogeneous character of the process, the formation of pendant C=C bonds, violation of a uniform spatial distribution of the reagents, and a glass transition in the reacting system. Data of the high-resolution 1H NMR spectroscopy confirmed the statistical distribution of monomer units in the H-MMA/D-MMA linear copolymers and revealed a nonuniform distribution of crosslinks in the network copolymers of triethylene glycol dimethacrylate with D-MMA.