

УДК 541.64:542.952:547.538.141

“ЖИВАЯ” ТРЕХМЕРНАЯ РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ НА ПРИМЕРЕ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ДИМЕТАКРИЛАТОВ СО СТИРОЛОМ В ПРИСУТСТВИИ АЛКОКСИАМИНОВ¹

© 2001 г. Г. В. Королев, И. С. Кочнева, Г. М. Бакова, М. П. Березин

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

Поступила в редакцию 05.07.2000 г.
Принята в печать 28.09.2000 г.

В присутствии алcoxсиаминов как агентов “живой” радикальной полимеризации изучена кинетика радикальной трехмерной сополимеризации стирола с диметакрилатами. С помощью методов прецизионной изотермической калориметрии, ЭПР и реокинетики получены убедительные доказательства протекания сополимеризации в режиме “живых” цепей. Об этом свидетельствует резкий сдвиг конверсии, при которой образуется непрерывная полимерная сетка, в область высоких глубин полимеризации (>10%) по сравнению с обычной трехмерной полимеризацией (<1%), а также высокие значения концентрации ингибитора – нитроксильного радикала на протяжении процесса полимеризации и одновременно достаточно высокие скорости реакции.

Открытие реакции обратимого акцептирования радикала носителя цепи R веществами типа стабильных свободных радикалов или металлокомплексов и последующее ее использование для разработки принципиально нового процесса “живой” радикальной полимеризации привели к “взрыву” исследований в этом направлении и появлению огромного числа публикаций на данную тему (более 300 за последние три года).

Большая их часть посвящена проблемам получения из обычных виниловых мономеров линейных полимеров с очень узким ММР, а также полимеров и сополимеров со сложной архитектурой макромолекул (блок-сополимеров с различным числом блоков, включая двух и трехблочники, древовидных и звездообразных макромолекулярных структур) [1].

Однако в области синтеза густосетчатых макромолекулярных структур, получаемых путем трехмерной радикальной полимеризации полифункциональных мономеров и олигомеров, содержащих в молекулах более одной винильной группы, сделаны лишь первые шаги. Существуют немногочислен-

ные попытки [2–6] использовать режим “живых” цепей для целенаправленного воздействия на топологию и морфологию полимеров данного типа.

Известно [7–9], что из-за дефектов топологического (циклизация) и морфологического типа (неоднородность типа зернистости) именно густосетчатые полимеры, синтезируемые методом радикальной полимеризации, обладают специфической микронеоднородной структурой. Это является прямым следствием цепного механизма формирования макромолекул.

В процессах сеткообразования нерадикального типа (поликонденсация) формирование макромолекул протекает не по цепному, а по ступенчатому механизму, и топологические и морфологические дефекты выражены несопоставимо слабее (например, при синтезе полиуретанов, эпоксидных смол и т.п.).

Очевидно, что режим “живых” цепей в случае радикальной полимеризации может кардинально трансформировать механизм роста полимерных цепочек: от быстрого, цепного, когда после каждого акта инициирования цепь практически мгновенно достигает длины N (как правило, $N = 10^2\text{--}10^4$ звеньев), к ступенчатому, когда цепь растет медленно, прирастая после каждого акта инициирования всего на одно звено (или в крайнем случае на n -звеньев, где $1 \leq n \ll N$). Такая трансформация

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 98-03-33285а).

E-mail: korolev@icp.ac.ru (Королев Геннадий Владимирович).

механизма роста полимерных цепей может привести к устранению причин структурного дефектообразования и соответственно изменить свойства густосетчатых полимеров.

Следовательно, режим “живых” цепей в области трехмерной радикальной полимеризации должен рассматриваться как потенциальный высокоэффективный инструмент макромолекулярного дизайна. Однако реализация режима “живых” цепей в условиях сильно структурированных реакционных сред, свойственных трехмерной радикальной полимеризации, сталкивается с дополнительными трудностями, обусловленными специфическими особенностями густосетчатых полимеров. Одной из таких трудностей является, например, принципиальная невозможность использования самого убедительного способа тестирования режима “живых” цепей, основанного на измерении молекулярно-массовых характеристик. Поэтому в случае трехмерной радикальной полимеризации требуется нетрадиционная система доказательств факта реализации режима “живых” цепей. Возможно, что именно трудностями такого рода обусловлены очень медленные темпы освоения преимуществ “живой” полимеризации в области трехмерной радикальной полимеризации по сравнению со стремительным развитием этого направления в области линейной радикальной полимеризации: публикации, касающиеся трехмерной радикальной полимеризации, составляют менее 2% от общего их числа (около 400) в области “живой” радикальной полимеризации за последние годы [1].

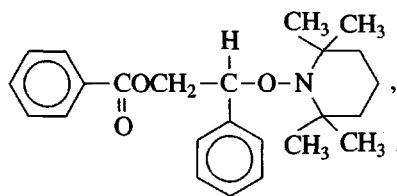
Основная задача настоящего исследования – выяснение возможности реализации процесса “живой” радикальной полимеризации в специфических условиях – густосетчатых реакционных средах, возникающих в ходе трехмерной радикальной полимеризации олигомеров.

В связи с этим была изучена кинетика трехмерной радикальной полимеризации в присутствии алcoxсиаминов как агентов “живой” радикальной полимеризации, вводимых в систему в готовом виде и полученных *in situ*, на примере сополимеризации стирола с диметакрилатами. Особое внимание было удалено анализу системы доказательств, удостоверяющих факт реализации процесса “живой” радикальной полимеризации.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

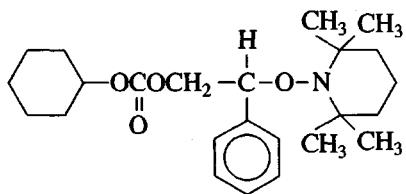
Этиленгликольдиметакрилат (ЭГДМ), бис-(метакрилоилокси-этилен-оксикарбонилоксиэтилен)окси (торговая марка ОКМ-2) и стирол очищали по известным методикам [10].

Алcoxсиамины на основе 2,2',6,6'-тетраметилпиперидин-1-оксила (ТЕМПО), пероксида бензоила и стирола формулы



ПСФ-1

а также алcoxсиамин, полученный заменой пероксида бензоила на дициклогексилпероксидкарбонат, формулы



ЦСФ-1

синтезировали и очищали по методике работы [11]. Константа скорости гомолитического распада синтезированных алcoxсиаминов на ТЕМПО и стирольный радикал k_d , определяющая их эффективность как агентов “живой” радикальной полимеризации измерена нами ранее [12] и равна $9.1 \times 10^{12} \exp(-125233/RT) \text{ с}^{-1}$. При 393 К величина $k_d = 1.044 \times 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ (энергия активации в выражении для k_d в Дж/моль).

На основе разработанной нами ранее [11] методики кинетического анализа алcoxсиаминов, включающей расчетный аппарат для прогнозирования выхода и состава продуктов синтеза, алcoxсиамин типа ПСФ-1 получали непосредственно в полимеризационной системе (*in situ*) при температуре полимеризации (393 К) из исходных компонентов ([пероксида бензоила] = 0.03 и [ТЕМПО] = 0.036 моль/л), предварительно растворенных в стироле. При этом, согласно расчету, синтез завершался на 90% за время $\Delta t \approx 5$ мин с образованием практически единственного продукта типа ПСФ-1.

Поскольку время полимеризации t в наших экспериментах превышало сотни минут, необходимое условие реализации “живой” радикальной полимеризации $\Delta t \ll t$ при синтезе агента “живой” полимеризации алcoxсиамина *in situ* заведомо выполнялось.

Кинетику полимеризации стирола и сополимеризации его с диметакрилатами исследовали мето-

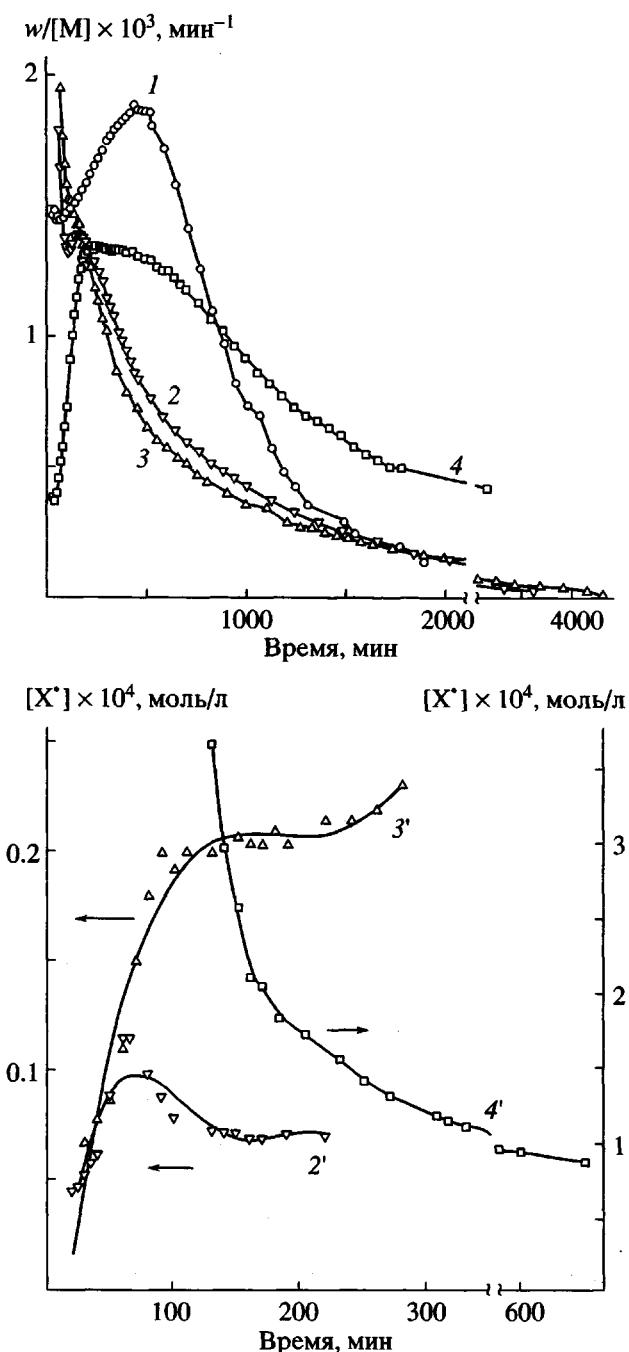


Рис. 1. Кинетика термоинициированной (1) и “живой” радикальной полимеризации стирола (2–4) и кинетика накопления $[X']$ (2'–4'). $T = 393$ К. $[ПСФ-1] = 0.03$ (2, 2'), $[ЦСФ-1] = 0.03$ (3, 3') и смеси пероксида бензоила с ТЕМПО концентрации 0.03 и 0.036 моль/л (4, 4').

дом прецизионной изотермической калориметрии (прибор ДАК-1-1) при 393 К. Для расчета скорости сополимеризации использовали усредненные значения мольных теплот $\bar{Q} = 0.5(Q_1 + Q_2)$, где Q_1 и Q_2 – известные мольные теплоты гомополимери-

зации стирола ($Q_1 = 72.85$ кДж/моль [13]) и ММА ($Q_2 = 58.82$ кДж/моль [14]). Правомерность такого усреднения базируется на известных численных значениях констант сополимеризации, r_1 и r_2 меньших единицы ($r_1 \approx r_2 \approx 0.5$), что обеспечивает при составе исходных смесей 1 : 1 постоянство \bar{Q} в ходе превращения. В экспериментах не с эквимольным соотношением метакрилат : стирол использование \bar{Q} , возможно, приводит к значительной погрешности. В связи с этим кинетические кривые даются нами в двух вариантах – в тепловых и концентрационных единицах.

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

Синхронные реохимические измерения (по потере текучести) проводили с целью установления гель-точки Γ_r – глубины полимеризации, при которой в объеме всей реакционной системы возникает непрерывная макромолекулярная сетка.

Ампулы для калориметрических, реологических и ЭПР измерений, заполненные одним и тем же составом, тщательно вакуумировали (давление не выше 10^{-4} Па) и запаивали.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 (кривые 1–4) представлены результаты контрольных экспериментов по апробации ранее синтезированных аллоксиаминов ПСФ-1 и ЦСФ-1, а также кинетика накопления радикалов при синтезе ПСФ-1 *in situ*, в “живой” полимеризационной системе (стирол, 393 К). В этих же условиях, для сравнения проведена обычная радикальная полимеризация стирола в отсутствие добавок аллоксиаминов (кривая 1). Видно, что добавки ПСФ-1 и ЦСФ-1 являются кинетически эквивалентными, как и следовало ожидать на основании равенства констант скорости их гомолитического распада k_d , поэтому все дальнейшие эксперименты проводили лишь с одним из синтезированных аллоксиаминов (ПСФ-1).

Оказалось, что в случае агента “живой” радикальной полимеризации, синтезированного *in situ*, скорость полимеризации на глубоких стадиях значительно выше, чем в случае добавки заранее синтезированного агента (ср. кривые 2 и 4). Такое преимущество синтеза *in situ* пока не нашло объяснения. На ранних стадиях превращения скорость, наоборот, выше при добавлении готового аллоксиамина, и это вполне объяснимо с позиций механизма “живой” радикальной полимеризации

стирола, контролируемой добавками алcoxсиаминов [1].

Сравнение кривых 2–4 с кривой 1 позволяет сделать вывод об отсутствии гель-эффекта в тех случаях, когда в систему вводили агенты “живой” полимеризации. При обычной термической полимеризации стирола приведенная скорость реакции проходит через максимум: восходящий участок кривой обычно интерпретируется как проявление диффузионного контроля скорости квадратичного обрыва цепей k_d (уменьшение эффективной величины k_d и связанное с этим автоускорение, так называемый гель-эффект), а нисходящая ветвь – как проявление диффузионного контроля скорости роста цепи k_p (уменьшение эффективного значения k_p и связанное с этим автоторможение).

Устранение гель-эффекта в присутствии агентов “живой” радикальной полимеризации, типа алcoxсиаминов (RX) хорошо известно из литературы [1] и является одним из тестов на реализацию режима “живых” цепей, так как, согласно механизму “живой” радикальной полимеризации, в присутствии агента RX ключевыми являются стадии (1a), (1б) и квадратичный обрыв (2) $R^\cdot + R^\cdot \rightarrow P$ (или $P_1 + P_2$ для диспропорционирования, где P, P_1 и P_2 – полимер)



При этом эффективность побочного процесса (2), порождающего “плохой” (“мертвый”) продукт P и конкурирующего с временным обрывом цепи (реакция 1(б)), продлеваяющим ее жизнь путем регенерации (реакция 1(a)), тем ниже, чем меньше величина константы скорости k_t . Поэтому отсутствие автоускорения типа гель-эффекта свидетельствует о том, что практически все цепи обрываются по реакции (1б), константа скорости которой k_x не контролируется диффузией из-за наличия низкомолекулярного партнера X^\cdot . Такая ситуация адекватна реализации режима “живой” радикальной полимеризации. Следует отметить, что восходящую ветвь кривой 4 нельзя отождествлять с автоускорением по типу гель-эффекта. Это просто следствие уменьшения концентрации сильного ингибитора X^\cdot в ходе синтеза RX *in situ* (в подтверждение см. кривую 4').

Несмотря на интенсивное изучение полимеризации стирола в присутствии ТЕМПО-содержащих агентов “живой” радикальной полимеризации (десятка статей) отсутствуют кинетические данные типа приведенных на рис. 1 (кривые 1–4), полученные с применением высокоточных непрерывных методов регистрации скорости полимеризации по ходу процесса до глубоких стадий.

На рис. 1 (кривые 2'–4') приведены данные по кинетике накопления X^\cdot в ходе полимеризации, протекающей в соответствии с кинетическими кривыми 2, 3 и 4. Из сравнения кривых 2' и 4' следует, что в случае “живой” радикальной полимеризации *in situ* процесс протекает при концентрациях X^\cdot , на порядок более высоких, чем в случае введения заранее синтезированного RX.

В рамках общепринятого механизма “живой” радикальной полимеризации [1], приводящего к соотношению

$$w/[M] = k_d k_p [RX]/k_x [X^\cdot], \quad (3)$$

это обозначает, что либо численное значение комбинации констант $K = k_d k_p/k_x$ не сохраняется постоянным при переходе от случая готового ПСФ-1 к случаю синтеза его *in situ*, либо же это повод для корректировки известного механизма “живой” радикальной полимеризации.

На рис. 2 представлены данные по влиянию сомономера с метакрильными двойными связями (ЭГДМ) на кинетику “живой” полимеризации стирола. Видно, что сомономер оказывает тормозящее действие. Известно [1], что алcoxсиамины формулы $RM_m X$, где M_m – метакрилатное звено, несоизмеримо стабильнее в реакции обратимого гомолитического разложения $RM_m X \rightleftharpoons RM'_m + X^\cdot$, чем их стирольные аналоги $RM_c X$, где M_c – стирольное звено. Большая лабильность последних обеспечивается наличием фенильного заместителя при двойной связи, ослабляющей диссоциирующую связь $RM_c - X$. При сополимеризации системы стирол–метакрилат из-за чередования звеньев, обусловленного численными значениями констант сополимеризации $r_1 \approx r_2 = 0.5 < 1$, в обратимом цикле диссоциация \rightleftharpoons присоединение все $RM_c X$ достаточно быстро превратились бы в $RM'_m X$, если бы последние в условиях полимеризационного процесса были нереакционноспособными. Если бы это было так, то в начальной стадии полимеризации из-за несоизмеримости периода полураспада t $RM_c X$ и времени t завершения полимеризационного процесса ($(t = 0.69/k_d) \ll t$) произошло бы необратимое связывание акцептора X^\cdot растущих полимерных цепей, и соответственно “живая” полимеризация трансформировалась бы в обычную

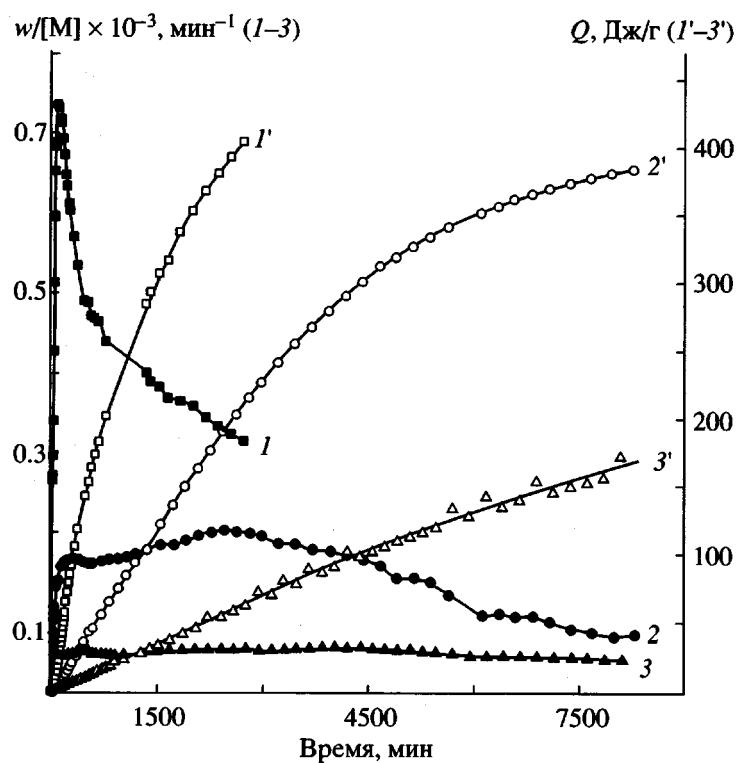


Рис. 2. Кинетика сополимеризации стирола с ЭГДМ в зависимости от мольного состава исходной смеси: 1 : 1 (1, 1'); 1 : 3 (2, 2'); 1 : 9 (3, 3'). T = 393 K. [Пероксид бензоила] = 0.03, [ТЕМПО] = 0.036 моль/л.

радикальную. Однако в работе [15] установлено, что этого не происходит предположительно из-за влияния предпоследнего звена в растущих цепях $\backslash\diagup\diagdown M_c M_m$, обеспечивающего достаточную лабильность диссоциирующей связи в аддукте $\backslash\diagup\diagdown M_c M_m - X$. В нашем случае (рис. 2) также, по-видимому, "живая" полимеризация не трансформируется в обычную в ходе процесса, так как результатом такой трансформации было бы возрастание скорости полимеризации с увеличением степени превращения из-за необратимого связывания ингибитора (обрывателя цепей) X. Такого возрастания не происходит даже в самом неблагоприятном случае, когда метакрилатные группы взяты в большом избытке (см. кривую 3 на рис. 2). Наблюданное уменьшение скорости сополимеризации с ростом содержания ЭГДМ в исходной смеси следует отнести на счет снижения скорости дополнительного инициирования по реакции термического генерирования свободных радикалов в среде стирола [16]. Поэтому уменьшение содержания стирола в исходной смеси снижает соответственно скорость дополнительного инициирования, а это в свою очередь приводит к уменьшению скорости полимеризации. Показано [17], что дополнительное инициирование при "живой" ради-

кальной полимеризации действует именно в этом направлении.

Для дальнейших экспериментов была выбрана система с соотношением стирол : диметакрилат = 1 : 1. С одной стороны, при данном соотношении мономеров полимеризация протекает с приемлемой скоростью, и состав сополимера остается постоянным в ходе процесса и равным составу исходной смеси. С другой стороны, при таком соотношении мономеров обеспечивается высокий уровень густоты макромолекулярной сетки. Так, известно [8, 9], что при более, чем двукратном разбавлении сеткообразующего компонента (в данном случае диметакрилат) мономером, не образующим узлов сетки (стирол), но встраиваемым в полимерную цепь в качестве чередующегося звена, эффективная густота сетки (концентрация межцепных сшивок) практически не уменьшается. Это обусловлено улучшением топологии сетки (уменьшением концентрации топологических дефектов типа малых циклов) за счет встраивания звеньев со-мономера, уменьшающего вероятность циклизации по механизму внутримолекулярного сшивания "подвесок" (метакрильных групп молекул диметакрилата, прореагировавших по одной метакрильной группе).

Особое внимание было уделено целевым экспериментам, пригодным для тестирования режима “живой” радикальной полимеризации. Поэтому наряду с кинетическими измерениями синхронно измеряли концентрацию X^* (ТЕМПО) и проводили реокинетические тесты (по потере текучести) в ходе полимеризации. Типичные результаты представлены на рис. 3.

В работе [3] показано, что глубина полимеризации Γ_r , соответствующая потере текучести полимеризующейся массы, совпадает с точкой гелеобразования Γ'_r , определенной другими, более надежными методами. Это позволяет рассматривать величины Γ_r , измеренные нами, как глубину превращения, обеспечивающую образование бесконечной (непрерывной) сетки ковалентных связей в объеме реакционной системы.

Расчеты, хорошо согласующиеся с экспериментальными данными [7–9, 18], показывают, что величина Γ_r , чрезвычайно низкая в случае обычной радикальной полимеризации диметакрилата ($\Gamma_r \approx 10^{-4} - 10^{-3}$), резко возрастает при переходе к режиму “живой” полимеризации ($\Gamma_r > 10^{-2}$); здесь глубина превращения Γ выражена в долях: $\Gamma = ([M]_0 - [M])/[M]_0$, где $[M]_0$ и $[M]$ – исходная и текущая концентрации полимеризующихся винильных групп. Во всех случаях, представленных на рис. 2 и 3, полученные нами значения Γ_r превышали 10^{-1} . Это может служить убедительным аргументом в пользу того, что во всех представленных в данном сообщении вариантах полимеризационных систем действительно реализован режим “живой” полимеризации.

Другим не менее убедительным аргументом может служить синхронное сопоставление абсолютных значений концентраций ингибитора X^* в полимеризующейся реакционной среде со скоростями полимеризации. Как следует из сравнения кривых 1, 2 и $1'$, $2'$ на рис. 3 во всех случаях при $w/[M] = 3 \times 10^{-6} - 1.6 \times 10^{-5} \text{ с}^{-1}$, концентрации X^* лежат в интервале $2 \times 10^{-4} - 10^{-3} \text{ моль/л}$. Легко показать, что при столь высоких концентрациях очень эффективного ($k_x = 10^8 \text{ л/моль с}$) ингибитора X^* обычная радикальная полимеризация протекает на несколько порядков медленнее.

Действительно, сравнивая скорость линейного и квадратичного обрыва цепей $k_x[X][R] = 0.1 - 1$ и $k_t[R]^2 = 10^{-3} \text{ моль/л}$ с при любых разумных $[R] \leq 10^{-5} \text{ моль/л}$, известных $k_t \approx 10^7 \text{ л/моль с}$ и измеренных $[X^*] \approx 10^{-3} - 10^{-4} \text{ моль/л}$, легко убедиться,

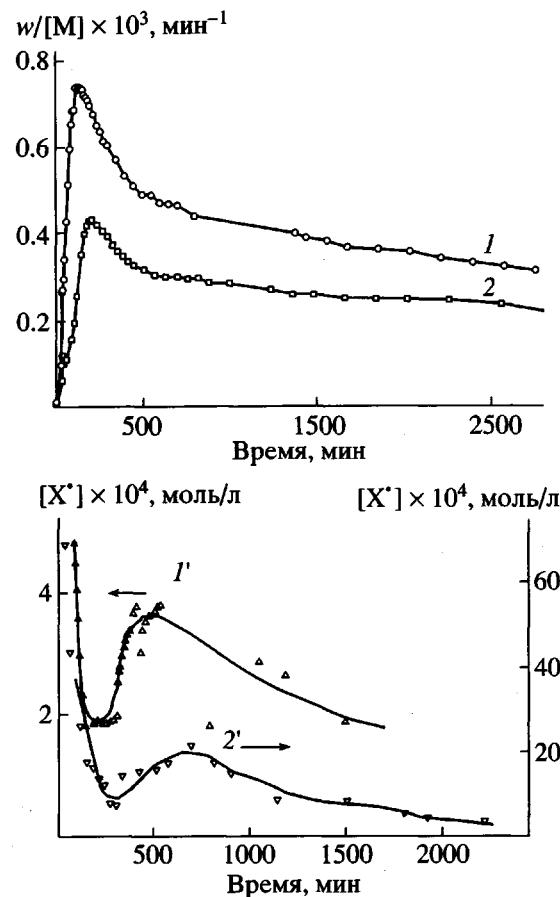


Рис. 3. Кинетика сополимеризации стирола с ЭГДМ (1) и ОКМ-2 (2) (состав 1 : 1) и кинетика накопления $[X^*]$ (1', 2'). $T = 393 \text{ К}$. [Пероксид бензоила] = 0.03, [ТЕМПО] = 0.036 моль/л (синтез агентов “живой” радикальной полимеризации *in situ*).

что квадратичным обрывом можно пренебречь, и тогда в стационарном состоянии

$$w/[M] = k_p w_i / k_x [X] \quad (4)$$

Отсюда даже при предельно высоких скоростях инициирования $w_i \leq 10^6 \text{ моль/л с}$ с учетом известных $k_p = 10^3 \text{ л/моль с}$ получим $w/[M] \leq 10^{-8} - 10^{-7} \text{ с}^{-1}$, что существенно ниже по сравнению с нашими экспериментальными значениями $w/[M] = 4 \times 10^{-4} - 10^{-3} \text{ мин}^{-1} = 10^{-5} \text{ с}^{-1}$. Следовательно, нельзя полагать процесс ингибирования необратимым, что служит аргументом в пользу обратимости реакций (1a) и (1b), а поскольку стадии типа (1a) и (1b) – необходимое и достаточное условие режима “живой” радикальной полимеризации, нет оснований сомневаться в реализации последнего в системах, представленных на рис. 3.

Принимая во внимание рассмотренную аргументацию, можно полагать, что приведенные на рис. 3 данные представляют собой кинетические за-

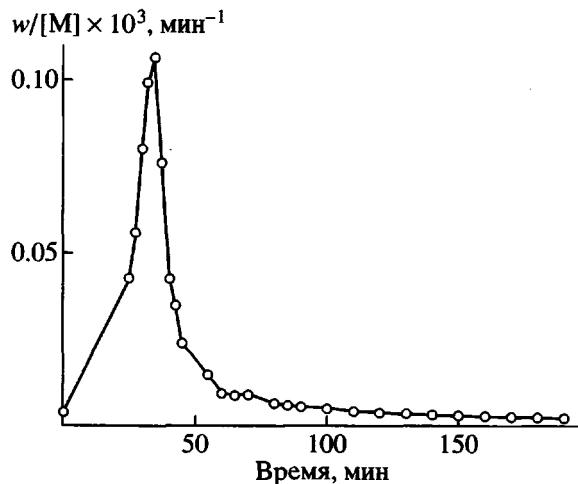


Рис. 4. Кинетика сополимеризации стирола с ЭГДМ (состав 1 : 1) при 393 К в отсутствие алкоксиаминов.

кономерности процесса "живой" радикальной трехмерной полимеризации, которые можно сопоставить с кинетикой обычной полимеризации, протекающей в тех же условиях, но без алкоксиаминов (рис. 4). Обращает на себя внимание чрезвычайно резкое (на два порядка!) снижение величины $w/[M]$ при переходе от обычной трехмерной полимеризации, в отсутствие агентов "живой" радикальной полимеризации к режиму "живой" радикальной полимеризации. Это свойственно именно трехмерной полимеризации, поскольку при линейной полимеризации стирола (рис. 1а) величина $w/[M]$ оказалась слабо чувствительной к переходу в режим "живой" радикальной полимеризации. Последнее вполне объяснимо с позиций общепринятого механизма "живой" радикальной полимеризации [1], в рамках которого выражение для стационарной скорости

$$w/[M] = k_p \sqrt{w_i/k_t} \quad (5)$$

остается неизменным при добавлении к схеме обычной радикальной полимеризации дополнительной стадии (1а), (1б).

Трехмерная радикальная полимеризация, протекающая в сильно вязких средах практически с самого начала превращения ($\Gamma_r < 1\%$), отличается тем, что константа k_t в уравнении (5) из-за диффузионного контроля является эффективной (кажущейся), уменьшенной по сравнению с истинной на 2–4 порядка даже на начальных стадиях полимеризации [8, 9]. Очевидно, что введение агентов "живой" радикальной полимеризации, приводящих в действие механизм обратимого ингибирования (реакции (1а), (1б)) и обеспечивающих та-

ким образом ступенчатый рост цепей, резко затормаживает развитие структурирования и рост вязкости, вследствие чего теряется диффузионный контроль реакции квадратичного обрыва цепей и k_t , увеличивается на 2–4 порядка, приближаясь к истинному значению. В соответствии с уравнением (5) это приведет к понижению $w/[M]$ на 1–2 порядка, что и наблюдается в эксперименте.

Иными словами, трансформировав трехмерную радикальную полимеризацию в режим "живой" радикальной полимеризации, нам впервые удалось наблюдать ее в "естественному обличье", не осложненную сопутствующими физическими процессами и явлениями (микрорасслоение, полимеризация в микрореакторах с локальным гель-эффектом, микрораспределение компонентов реакционной системы и т.д.), с истинными (не кажущимися) элементарными константами. Таким образом, представляется возможным впервые реально оценить масштабы влияния сопутствующих осложнений на кинетику трехмерной радикальной полимеризации. Эти первые результаты мы рассматриваем как постановочные для решения проблем в области трехмерной радикальной полимеризации путем использования режима "живой" радикальной полимеризации как нового эффективного инструмента исследования.

Полученные данные пригодны для количественного сопоставления с общепринятым [1] механизмом "живой" радикальной полимеризации в присутствии алкоксиаминов. С этой целью воспользуемся соотношением (3), подставив в него экспериментальные значения $w/[M]$ и $[X]$ из соответствующих зависимостей при одинаковых значениях t , и определим таким образом комбинацию констант скорости элементарных стадий $k_d k_p / k_x = K$ в различные моменты времени. Полученные численные значения K суммированы в таблице (для интервалов времени, указанных в скобках). Все константы, входящие в комбинацию K , измерены независимыми методами и при 393 К имеют следующие численные значения: $k_d = (1.8-5.5) \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ [11], $k_p = 10^3$, $k_x = 10^7-10^8 \text{ л/моль с}$ [1]. Отсюда независимо измеренное значение $K = 1.8 \times 10^{-9}-5.5 \times 10^{-8} \text{ с}^{-1}$. Из таблицы видно, что из величин K , полученных нами с использованием соотношения (3), базирующегося на простейшем варианте механизма "живой" радикальной полимеризации, выходят за пределы интервала независимых значений K в сторону завышения (три случая) (10×10^{-8} , 10.4×10^{-8} и 12×10^{-8}) и в сторону занижения – один случай (4×10^{-10}). При этом последний случай вполне закономерен – он относится к десятикратному разбавлению стирола диметакрилатом, т.е. к системе с заведомо заниженной (по сравнению со стирольной) вели-

Кинетические параметры трехмерной сополимеризации диметакрилатов со стиролом

| Полимеризационная система | $w/[M] \times 10^3$, мин ⁻¹ | t , мин | $[X^*] \times 10^6$, моль/л | t , мин | $\left(\frac{k_d k_p}{k_x}\right) \times 10^8$, с ⁻¹ | $\Gamma_{\text{пр}}$, % | $t_{\text{пр}}$, мин | $\Gamma_{\text{Г}}$, % | $t_{\text{Г}}$, мин |
|---|---|-----------|------------------------------|-----------|--|--------------------------|-----------------------|-------------------------|----------------------|
| Стирол | 1.5–1.8 | 100–500 | — | — | — | 85 | 2100 | — | — |
| Стирол [ПСФ-1] = 0.03 моль/л | 1.9–1.3 | 60–200 | 11–7 | 60–200 | 1–0.5 | 74 | 3620 | — | — |
| Стирол [ЦСФ-1] = 0.03 моль/л | 2.2–1.3 | 60–200 | 11–20 | 60–200 | 1.3–1.5 | 73 | 4300 | — | — |
| Стирол [Пероксид бензоила] = 0.03 моль/л [ТЕМПО] = 0.036 моль/л | 1.3–1.1 | 200–800 | 170–87 | 200–800 | 10.4–4 | 90 | 3160 | — | — |
| Стирол : ЭГДМ = 1 : 1 [Пероксид бензоила] = 0.03 моль/л [ТЕМПО] = 0.036 моль/л | 0.9–0.4 | 200–1400 | 290–190 | 200–1400 | 12–3.3 | 75 | 4000 | 33 | 700 |
| Стирол : ЭГДМ = 1 : 3 [Пероксид бензоила] = 0.03 моль/л [ТЕМПО] = 0.036 моль/л | 0.16 | 150–1470 | 43 | 1470 | 0.35 | 57 | 4400 | 22 | 1470 |
| Стирол : ДЭГ = 1 : 9 [Пероксид бензоила] = 0.03 моль/л [ТЕМПО] = 0.036 моль/л | 0.05 | 90–5000 | 17 | 3800 | 0.04 | 45 | 19000 | 17 | 3800 |
| Стирол : ОКМ-2 = 1 : 1 без добавок | 10–1 | 50–200 | — | — | — | 89 | 2700 | <1 | 20 |
| Стирол : ОКМ-2 = 1 : 1 [Пероксид бензоила] = 0.03 моль/л [ТЕМПО] = 0.036 моль/л | 0.3–0.26 | 300–1500 | 700–800 | 300–1500 | 10 | 66 | 4300 | 16 | 620 |
| Стирол : ОКМ-2 = 1 : 1 [ТЕМПО] = 0.036 моль/л | 0.4–0.2 | 300–1500 | — | — | — | 50 | 4560 | 11 | 470 |

Примечание. $w/[M]$ – приведенная скорость в определенном интервале времени; $[X^*]$ – текущая концентрация ТЕМПО в определенном интервале времени; $\Gamma_{\text{пр}}$ и $t_{\text{пр}}$ – “предельная” (конечная) глубина и время полимеризации.

чиной k_d из-за замещения алcoxамина типа RM_cX на алcoxамин RM_cM_mX . В первых двух случаях из трех завышенные значения K наблюдаются только в начале временного интервала, а затем они падают до значений, укладывающихся в интервал независимых K ($10.4 \times 10^{-8} \rightarrow 4 \times 10^{-8}$; $12 \times 10^{-8} \rightarrow 3.3 \times 10^{-8}$). Поэтому можно утверждать, что полученные результаты и на количественном уровне удовлетворительно согласуются с простейшей схемой “живой” радикальной полимеризации, отличающейся от обычной лишь стадией обратимого ингибиования (реакции (1а) и (1б)).

Однако следует отметить, что на базе простейшего механизма остается непонятным различие систем стирол : диметакрилат = 1 : 1 с варьируемой природой диметакрилата (ср. кривые 1, 1' и 2, 2' на рис. 3). В рамках этого механизма варьирование природы диметакрилата не должно влиять ни на кинетику накопления X^* в реакционной систе-

ме, ни на кинетику полимеризации, если полагать, что на гомолитический распад алcoxаминов такое незначительное варьирование свойств реакционной среды не оказывает влияния, и что различие в реакционной способности диметакрилатов действительно связано, как это считалось до сих пор [7, 9], лишь с разницей констант скорости квадратичного обрыва цепи, протекающего в диффузионной области. Поскольку в нашем случае, при столь высоких концентрациях легко диффундирующего (как и все низкомолекулярные вещества) ингибитора X^* , обрыв цепи полностью линейный и не лимитируется диффузией, различие в физических свойствах диметакрилата (химически идентичных из-за наличия одинаковых полимеризационноспособных групп – метакрильных) не должно влиять на процесс “живой” полимеризации. По-видимому, нельзя исключать, что в условиях сильно структурированной реакционной среды проявляются какие-то неучтен-

ные механизмом факторы. Например, усиление клеточного эффекта в такой степени, что это приводит к уменьшению величины k_d , или влияние стерических и конформационных факторов для растущих разветвленных макромолекул на величину k_p . Очевидно, что эти факторы определяются физическими свойствами молекул диметакрилата.

Выявление и учет специфики "живой" трехмерной радикальной полимеризации планируется нами в качестве ближайшей задачи. Параллельно будет проводиться сравнительное структурно-физическое исследование густых макромолекулярных сеток, полученных методами обычной и "живой" радикальной полимеризации с целью определения эффективности последней как инструмента макромолекулярного дизайна в области трехмерной радикальной полимеризации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Королев Г.В., Марченко А.А. // Успехи химии. 2000. Т. 69. № 5. С. 447.
2. Ide N., Fukuda T. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 15. P. 4268.
3. Ide N., Fukuda T. // Macromolecules. 1999. V. 32. № 1. P. 95.
4. Kannurpatti A.R., Lu S.X., Bunker G.M., Bowman C.N. // Macromolecules. 1996. V. 29. № 23. P. 7310.
5. Kannurpatti A.R., Anderson K.J., Anset J.W., Bowman C.N. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1997. V. 35. № 14. P. 2297.
6. Kannurpatti A.R., Anset J.W., Bowman C.N. // Polymer. 1998. V. 39. № 12. P. 2507.
7. Королев Г.В. // Тез. докл. I Всесоюз. конф. по физикохимии полимеризационноспособных олигомеров. Черноголовка, 1977. С. 144.
8. Берлин А.А., Королев Г.В., Кефели Т.Я., Сивергин Ю.М. Акриловые олигомеры и материалы на их основе. М.: Химия, 1983.
9. Королев Г.В., Могилевич М.М., Голиков И.В. Сетчатые полиакрилаты. Микрогетерогенные структуры, физические сетки, деформационно-прочностные свойства. М.: Химия, 1995.
10. Королев Г.В., Махонина Л.И. // Высокомолек. соед. А. 1968. Т. 10. № 3. С. 245.
11. Королев Г.В., Бакова Г.М., Березин М.П. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 2. С.
12. Королев Г.В., Березин М.П., Бакова Г.М., Kochneva И.С. // Высокомолек. соед. Б. 2000. Т. 42. № 12. С. 2190.
13. Beresniewitz A. // J. Polym. Sci. 1959. V. 39. № 1. P. 63.
14. Карапетян З.А., Смирнов Б.Р. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 10. С. 2102.
15. Fukuda T., Kubo K., Ma Y.-D. // Prog. Polym. Sci. 1992. V. 17. № 7. P. 875.
16. Уоллинг Ч. Свободные радикалы в растворе. М.: Иностр. лит., 1960.
17. Fischer H. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 19. P. 5666.
18. Королев Г.В., Иржак В.И., Иржак Т.Ф. // Высокомолек. соед. (в печати).

"Living" Radical Network Polymerization: Alkoxyamine-Mediated Copolymerization of Dimethacrylates with Styrene

G. V. Korolev, I. S. Kochneva, G. M. Bakova, and M. P. Berezin

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

Abstract—The kinetics of network copolymerization of styrene with dimethacrylates in the presence of alkoxyamines as initiators of "living" radical polymerization (iniferters) was studied. Conclusive evidence that the copolymerization proceeds in the "living" chain mode was obtained with the techniques of precision isothermal calorimetry, ESR, and rheokinetics. This conclusion is based on the dramatic shift of the conversion corresponding to the formation of a continuous polymer network to the region of high degrees of polymerization (>10%) as compared to the conventional network polymerization (<1%), as well as on the high concentrations of a nitroxide radical, the inhibitor, during the polymerization process at simultaneously retained fairly high reaction rates.