

УДК 541.64:542.952:539.2

СОПОСТАВЛЕНИЕ СВОЙСТВ ДИМЕТАКРИЛАТ-СТИРОЛЬНЫХ СОПОЛИМЕРОВ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДАМИ ОБЫЧНОЙ И “ЖИВОЙ” РАДИКАЛЬНОЙ ТРЕХМЕРНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ¹

© 2002 г. Г. В. Королев, И. С. Кочнева, Г. М. Бакова, М. П. Березин, Л. И. Махонина

Институт проблем химической физики Российской академии наук
142432 Черноголовка Московской обл.

Поступила в редакцию 18.09.2001 г.

Принята в печать 14.03.2002 г.

Синтезированы сополимеры стирола с диметакрилатами методами обычной (тип I) и “живой” (тип II) радикальной полимеризации и изучены их характеристические свойства. С помощью механических, термомеханических и диффузионно-сорбционных методов установлено, что полимеры типа II обладают более эластичной структурой и меньшей эффективной плотностью макромолекулярной сетки, по сравнению с полимерами I (при близких значениях конверсии). Обнаруженное различие в свойствах полимеров I и II связано со структурными особенностями первых на морфологическом уровне – с их зернистостью. При переходе от цепного механизма формирования макромолекул к ступенчатому (в режим “живых” цепей) зернистость нивелируется, и соответственно появляются новые свойства.

Главной отличительной особенностью густосетчатых макромолекулярных структур, образующихся в процессах трехмерной радикальной полимеризации (ТРП), является их выраженная микрогетерогенность как на топологическом (циклизация), так и на морфологическом (зернистая структура) уровнях. Эта особенность, аргументированно установленная еще в 1977 г. [1], обусловлена специфическим механизмом ТРП [2, 3]. Такая специфика является следствием цепного механизма роста макромолекул в ходе ТРП: каждый акт инициирования сопровождается практически мгновенным (в шкале времени полного превращения в ходе ТРП) увеличением длины генерируемой цепи до предельно среднестатистического значения.

При трансформации обычного режима ТРП в режим “живых” цепей [4, 5] механизм роста макромолекул меняется с цепного на ступенчатый, что существенно изменяет сценарий развития процесса ТРП на всем его протяжении, резко

уменьшая вероятность агрегации и последующего зернообразования. Поэтому есть основания полагать, что режим “живых” цепей – эффективный инструмент макромолекулярного дизайна в области ТРП. Попытки использования режима “живых” цепей в области ТРП немногочисленны, что связано со сложностью протекания полимеризационных процессов в сильно структурированных средах. Наиболее удачными являются исследования [4, 6, 7].

Цель настоящей работы – сопоставление характеристических свойств густосетчатых полимеров, полученных методом ТРП в режиме обычной и “живой” полимеризации. Характеристическими следует считать такие свойства, которые в наибольшей степени отражают характерные структурно-физические особенности каждого из двух указанных выше типов полимеров. Сопоставление проведено на примере сополимеров диметакрилатов со стиролом с высоким (50 мол. %) содержанием диметакрилата, обеспечивающим значительно более высокую густоту сетки, чем в работах [6, 7]. Кинетика сополимеризации и доказательства протекания процесса ТРП в режиме “живых” цепей опубликованы нами ранее [4].

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 01-03-33227а).

E-mail: berezin@icp.ac.ru (Березин Михаил Петрович).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сополимеры стирола и диметакрилата триэтиленгликоля (ТГМ-3) типа I и II получали двумя способами: обычной радикальной полимеризацией в изотермических условиях при 343 К (I) и в режиме "живой" радикальной полимеризации (при 393 К в присутствии 0.03 моль/л перекиси бензоила и 0.036 моль/л 2,2',6,6'-тетраметилпиперидин-1-оксила (ТЕМПО)) при соотношении исходных сомономеров 1 : 1 (II). Сополимеризацию проводили в тщательно вакуумированных и запаянных стеклянных ампулах в микрокалориметре. Конверсию определяли денситометрическим, калориметрическим и ИК-методами. Структурно-физические исследования включали следующие методы: диффузионное зондирование молекулами диффузантов различного размера (бензол, ацетон), термомеханический и физико-механический методы. Сорбцию низкомолекулярных веществ сополимерами осуществляли в атмосфере насыщенного пара при 293 К. Термомеханические исследования сополимеров проводили на прецизионной установке для исследований полимеров УИП-70М. Физико-механические свойства изучали на рычажном динамометре в режиме одностороннего сжатия.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Очевидно, что сопоставление свойств образцов сополимеров типа I и II имеет смысл только в случае одинаковых конверсий C . Зависимость свойств от C показана на рис. 1. На основе этих данных сформулированы требования к допустимой разнице Δ в величине C сопоставляемых образцов: она не должна превышать 3% в области C , близких к предельным (0.90–0.95) и $\Delta \leq 5\%$ в области более низких C . Точное определение C в области ТРП вообще является достаточно сложной задачей, а в данном случае дополнительные осложнения вносят двухкомпонентность состава (сополимеризация). Поэтому контроль C проводили тремя методами: калориметрическим, денситометрическим и спектроскопическим [8]. Так как $r_1 = r_2 = 0.5 < 1$ (без гарантии, что это условие сохранится на всем протяжении процесса ТРП хотя бы в пределах $r_1 < 1, r_2 < 1$), при выбранном составе исходной смеси 1 : 1 можно ожидать чередующегося характера присоединения мономерных звеньев и можно пользоваться аддитивной схемой расчета усредненных величин мольных теплот полимеризации (в калориметрии) и плотностей

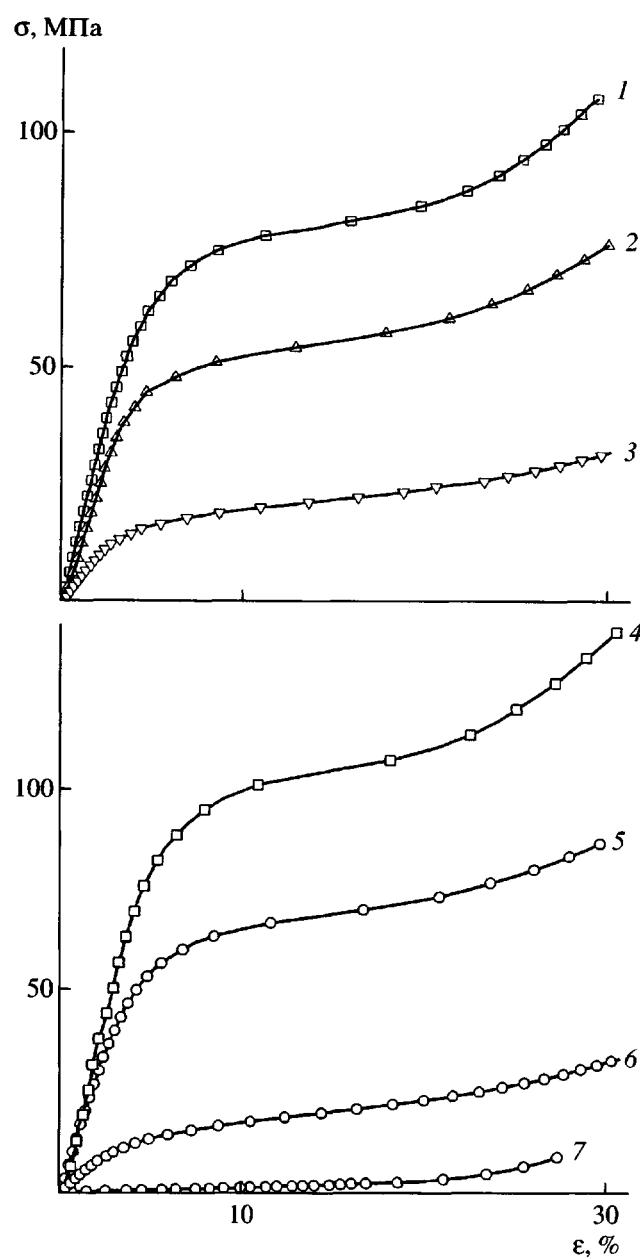


Рис. 1. Зависимость деформации сжатия ϵ от напряжения σ для сополимеров типа I (1–3) и II (4–7). $T = 293$ К. Скорость деформации 10^{-3} с $^{-1}$. $C = 0.72$ (1), 0.78 (2), 0.85 (3), 0.71 (4), 0.79 (5), 0.86 (6) и 0.95 (7).

(в денситометрии). Последние необходимы при определении C этими методами. При сопоставлении C полученными тремя методами наблюдался разброс данных от 3 до 10%. Для дальнейшего исследования (свойства) отбирали только те образцы, для которых сходимость по C , измеренными различными методами, не превышала 3% (если $C = 0.80$) или 5% (если $C < 0.80$).

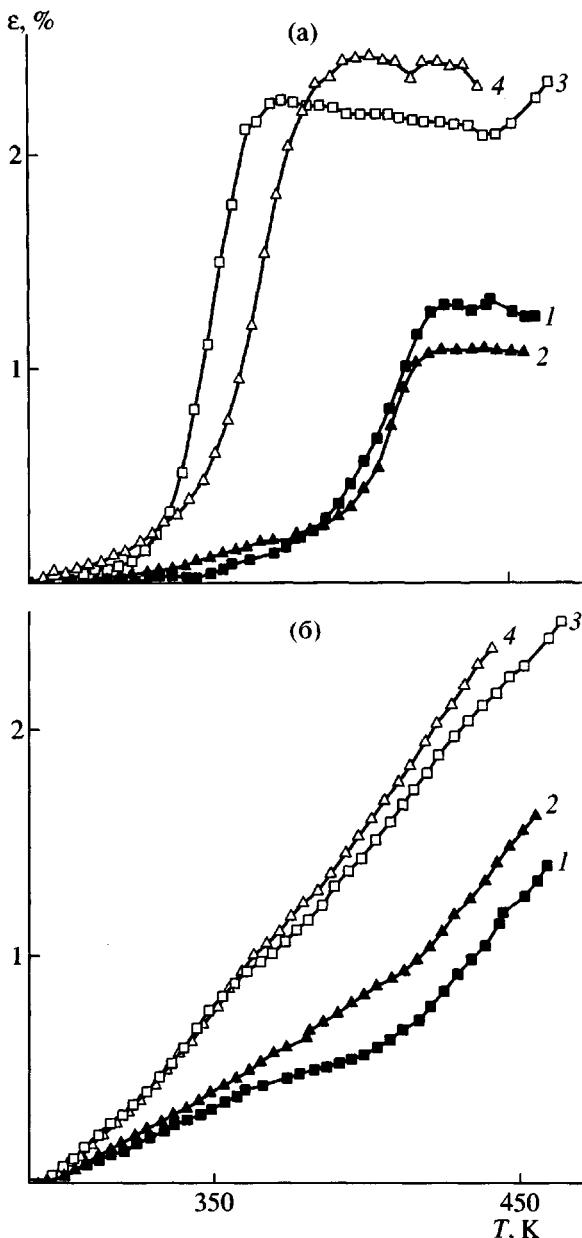


Рис. 2. Термомеханические (а) и дилатометрические (б) кривые для сополимеров типа I (1, 2) и II (3, 4). $C = 0.78$ (1), 0.85 (2), 0.79 (3) и 0.86 (4).

Для выявления характеристических свойств сопоставляемых сополимеров типа I и II был использован методический комплекс, разработанный нами ранее [3]. Наиболее эффективными методами этого комплекса в данном случае оказались физико-механические и термомеханические измерения, диффузионное и сорбционное зондирование молекулами разного размера и природы (растворители и нерастворители).

Ниже приведены результаты, оказавшиеся наиболее характерными, обнаружившими наибольшее различие в свойствах сополимеров типа I и II. Следует отметить, что использование метода радиационного зондирования, чрезвычайно информативного при исследовании микронеоднородностей густых диметакрилатных сеток, в нашем случае вызывает серьезные трудности, связанные с резким уменьшением радиационно-химических выходов свободных радикалов при генерировании их γ -излучением ^{60}Co . Это уменьшение является следствием радиационно-защитного эффекта, свойственного материалам, содержащим ароматические кольца (стирольные звенья).

На рис. 1 представлены диаграммы одноосного сжатия образцов типа I и II с различной величиной C . При сопоставлении образцов с близкими величинами C 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 деформационного процесса в сторону вынужденной эластичности для образцов II протекает более активно; отклонение от линейной зависимости $\sigma(\epsilon)$ начинается при меньших значениях σ (индексом "в" обозначим 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.

На рис. 2 сопоставлены термомеханические кривые и кривые термического расширения, полученные на той же установке, что и термомеханические кривые, но не в режиме с нагрузкой, а в так называемом дилатометрическом режиме (с нагрузкой, близкой к нулю). Из данных на рис. 2а видно, что термомеханические кривые для образцов I с $C = 0.78$ и 0.85 и образцов II с такими же $C = 0.79$ и 0.86 резко различаются. Во-первых, температурой стеклования: T_c для образцов II равна 353 и 368 К; в случае образца I величина T_c резко смещена в высокотемпературную сторону ($T_c = 403$ и 413 К). Во-вторых, упругостью высокоэластического состояния: податливость (прямая пропорциональная величине деформации ϵ) в высокоэластическом состоянии (плато на термомеханических кривых) в случае образцов II, полученных в режиме "живых" цепей, вдвое выше.

Такое же резкое различие обнаруживают и кривые термического расширения (рис. 2б). Величина α , представляющая степень линейного расширения образцов и рассчитываемая как от-

ношение прироста длины образца к его исходной длине $\alpha = \Delta l/l_0$, с ростом температуры увеличивается значительно сильнее для образцов типа II. При этом коэффициент линейного расширения (равный 1/3 коэффициента объемного расширения) в стеклообразном состоянии (при $T < 353$ К) более чем в 2 раза выше в случае образцов, полученных методом "живой" ТРП.

В высокоэластическом состоянии величины α не обнаруживают существенных различий. Однако это может быть связано с особенностями методики эксперимента в дилатометрическом режиме: минимальная нагрузка ("прилегающий груз"), обеспечивающая непрерывный контакт образца с измерительной системой в широком температурном интервале, оказывается слишком большой (деформирующей) в области высокогоэластического состояния $T > T_c$. Поэтому вместо классической кривой с изломом в точке $T = T_c$ и последующим увеличением наклона кривых в 1.5–3 раза в области $T > T_c$, после излома наблюдается зигзаг – сначала уменьшение наклона и только потом его рост. Исключение составляет самый жесткий образец полимера типа I (рис. 2б, кривая 2), полученный в режиме обычной ТРП и имеющий конверсию $C = 0.85$; для него форма кривой термического расширения близка к классической. В случае менее жесткого образца с конверсией $C = 0.78$ (рис. 2б, кривая 1) в области α -перехода отмечается "провал". Для еще менее жестких образцов полимеров типа II при $C = 0.79$ и 0.86 (рис. 2б, кривые 4, 3) картина получается еще более смазанной, так что точка излома $T = T_c \approx 360$ К едва просматривается. Следует отметить, что значения $T_c \approx 350$ –370 К и 415 К для полимеров II и I по данным рис. 2а, близки к $T_c \approx 360$ и 380–420 К для полимеров II и I по данным рис. 2б.

Еще одним характеристическим признаком оказалось различие, обнаруженное методом диффузионного (сорбционного) зондирования молекулами определенного размера. Оказалось (рис. 3), что как скорость диффузии, так и предельная сорбция паров бензола при одинаковых C (ср. кривые 4' и 4 для $C = 0.85$) в случае образцов типа II несомненно выше (2.2 и 6%/мин; 25 и 40% для образцов I и II соответственно). Зависимость этих параметров от C иллюстрируется наборами кривых 1–5 и 2'–4' для полимеров II и I соответственно. Следует отметить, что термодинамическое средство молекул сорбата сильно влияет на величину предельной (равновесной) сорбции, а размер молекул – на скорость диффузии. В случае молекул ацетона (ухудшенное по сравнению с бензолом средство, меньший размер молекул) оказалось, что диффузионные и сорбционные параметры образцов I и II

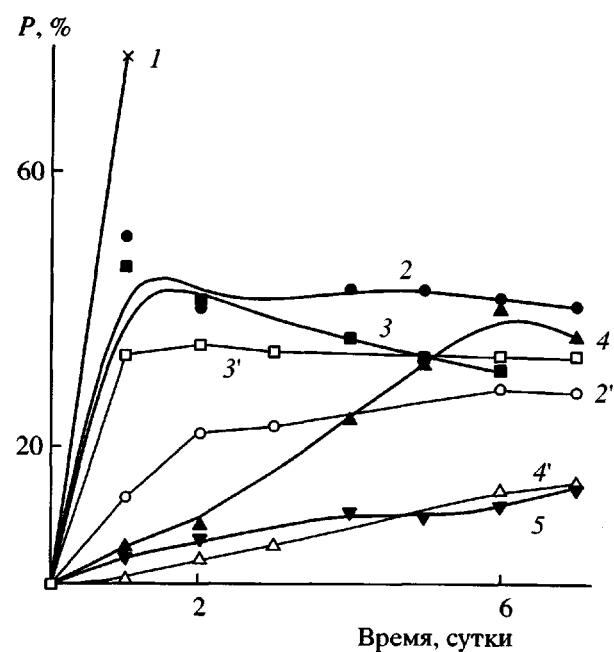


Рис. 3. Кинетические кривые сорбции бензола сopolимерами типа II (1–5) и I (2'–4'). $T = 293$ К. $C = 0.5$ (1), 0.71 (2), 0.72 (2'), 0.79 (3), 0.78 (3'), 0.86 (4), 0.85 (4') и 0.95 (5).

являются менее характеристичными с точки зрения структурно-физического тестирования (ср. рис. 4а и 4б). В случае нерастворителя (воды) диффузионно-сорбционные свойства, как было показано ранее [2], зависят от наличия в полидиметакрилатных материалах структурных дефектов типа микрополостей (микротрещин, стабильных флюктуаций плотности, обусловленных внутренними напряжениями вследствие контракции и т.д.). Поэтому вода может служить средством идентификации и количественной характеристики степени дефектности образцов I и II. Однако, в отличие от гомополимеров диметакрилатов, в которых наблюдали [2] достаточно высокие значения сорбции воды (5–10% начиная с $C > 0.50$), предельная сорбция не превышала 0.5–1%. Очевидно, это связано с повышением гидрофобности полимеров из-за наличия звеньев стирола.

На основании диффузионно-сорбционных данных, представленных на рис. 3–4, можно сделать вывод о том, что эффективная густота (плотность) макромолекулярной сетки при переходе ТРП в режим "живых" цепей уменьшается. Этот вывод согласуется с данными физико-механического и термомеханического тестирования (рис. 1 и 2): уменьшение значений модулей упругости в вынужденно-эластическом и в высокоэластичес-

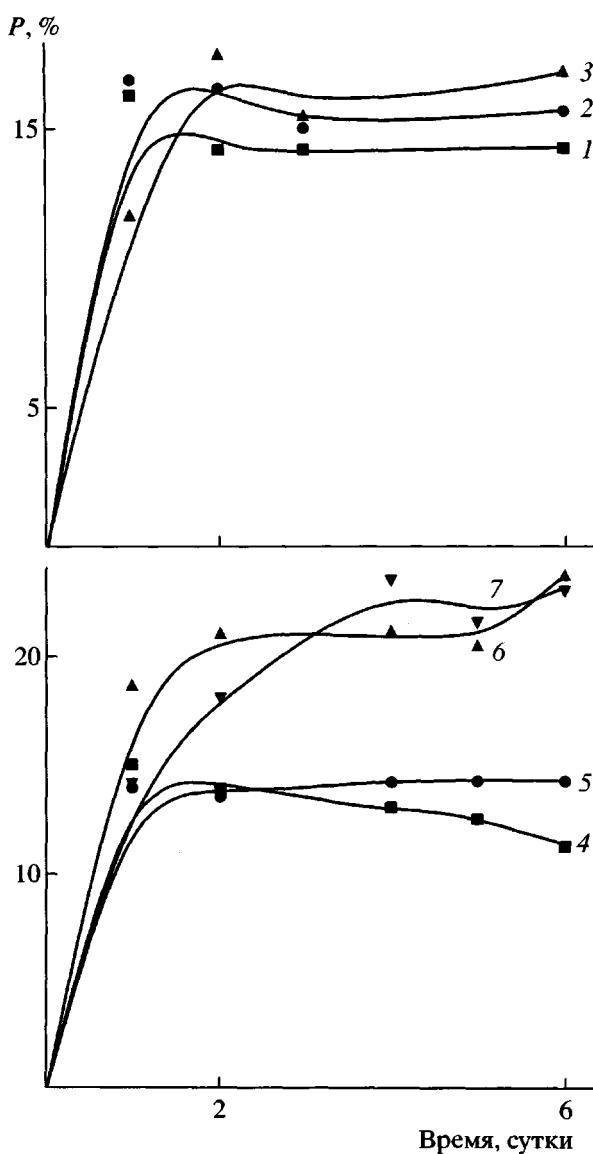


Рис. 4. Кинетические кривые сорбции ацетона сополимерами типа I (1–3) и II (4–7). $T = 293\text{ K}$. $C = 0.72$ (1), 0.78 (2), 0.85 (3), 0.71 (4), 0.79 (5), 0.86 (6) и 0.95 (7).

ком состояниях для образцов типа II суть отражение пониженной эффективной густоты сетки. Различия в сетках образцов I и II на топологическом уровне (например, увеличение вклада побочного процесса циклизации в режиме “живых” цепей) маловероятно, поскольку установлено, что при “живой” ТРП топологическая дефектность густосетчатых полимеров, наоборот, уменьшается [5, 9]. Вероятнее всего, обнаруженное выше различие в свойствах образцов I и II связано со структурными особенностями полимеров типа I на морфологическом уровне. Действительно, хорошо выраженная

“зернистая” морфология, присущая образцам типа I [3], подобна полимерным композитам, в которых “зерна” играют роль нанодисперсного наполнителя, обладающего усиливающим действием (например, как сажа в каучуках). При переходе в режиме “живых” цепей от цепного механизма формирования макромолекул к ступенчатому зернистость нивелируется [5], соответственно нивелируется эффект усиления “наполнителем”, проявляющийся как повышенная эффективная густота сетки.

Поэтому режим “живых” цепей в области ТРП следует считать мощным инструментом макромолекулярного дизайна, позволяющим получать густосетчатые макромолекулярные структуры с новыми необычными свойствами. Такие свойства, как повышенная эластичность и набухаемость, вместе с диффузионной проницаемостью могут оказаться востребованными, например, в области синтеза гелей для хроматографии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Королев Г.В. // Докл. I Всесоюз. конф. по химии и физико-химии полимеризационноспособных олигомеров. Черноголовка, 1977. Т. 1. С. 144.
2. Берлин А.А., Кефели Т.Я., Королев Г.В., Сивергин Ю.М. Акриловые олигомеры и материалы на их основе. М.: Химия, 1983.
3. Королев Г.В., Могилевич М.М., Голиков И.В. Сетчатые поликарилаты. Микрогетерогенные структуры, физические сетки, деформационно-прочностные свойства. М.: Химия, 1995.
4. Королев Г.В., Кочнева И.С., Бакова Г.М., Березин М.П. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 5. С. 784.
5. Королев Г.В., Марченко А.П. // Успехи химии. 2000. Т. 69. № 5. С. 447.
6. Ide N., Fukuda T. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 15. P. 4268.
7. Ide N., Fukuda T. // Macromolecules. 1999. V. 32. № 1. P. 95.
8. Курмаз С.В., Рошупкин В.П., Кочнева И.С. // Пласт. массы. 2002. № 3. С. 34.
9. Королев Г.В., Иржак Т.Ф., Иржак В.И. // Хим. физика. 2002. Т. 21. № 2. С. 58.

Comparison of the Properties of Dimethacrylate-Styrene Copolymers Prepared by Conventional and “Living” Three-dimensional Radical Polymerization**G. V. Korolev, I. S. Kochneva, G. M. Bakova, M. P. Berezin, and L. I. Makhonina***Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia*

Abstract—Styrene copolymers with dimethacrylates were synthesized by the methods of conventional (type I) and “living” (type II) radical polymerization, and their characteristic properties were studied. Using mechanical, thermomechanical, and diffusion–sorption testing techniques, it was found that type II polymers have a more elastic structure and a lower effective density of the macromolecular network as compared to type I polymers (at close conversions). The difference in the properties of polymers I and II is due to the specific structural features of the former at the morphological level, namely, to their graininess. The graininess is leveled on passing from the chain to the stepwise mechanism of growth of macromolecules and, thus, new properties are acquired.