

УДК 541(64+515):539.2

ХИМИЧЕСКОЕ КОНСТРУИРОВАНИЕ
ГУСТОСЕТЧАТЫХ МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР
НА ОСНОВЕ ДИМЕТАКРИЛАТОВ ПУТЕМ РАДИКАЛЬНОЙ
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ В ПРИСУТСТВИИ АГЕНТОВ,
СОДЕРЖАЩИХ ТЕТРАМЕТИЛТИУРАМДИСУЛЬФИД¹

© 2003 г. Г. В. Королев, Г. М. Бакова, М. П. Березин, А. П. Марченко, Л. И. Махонина

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

Поступила в редакцию 15.08.2001 г.

Принята в печать 11.09.2002 г.

Обнаружены кинетические особенности радикальной полимеризации диметакрилата триэтиленгликоля под действием тетраметилтиурамдисульфида и CuBr₂, выражаются в появлении вторичного этапа автоускорения. Эта особенность еще сильнее проявляется в присутствии добавок к указанной инициирующей системе обычных быстро распадающихся инициаторов радикальной полимеризации (например, ДАК). На основе результатов кинетического исследования раздельного действия каждого из компонентов – тетраметилтиурамдисульфида, ДАК и CuBr₂ и изучения ряда свойств полимеризатов (физико-механических, термомеханических, диффузионных, молекулярной подвижности) сделан вывод о возможности обратимого акцептирования растущих полимерных цепей серо- и медьсодержащими продуктами, приводящего к трансформации режима обычной полимеризации в режим “живых” цепей.

Большое число публикаций (см. обзор [1]), посвященных “живой” радикальной полимеризации виниловых мономеров с одной полимеризационноспособной группой, резко контрастирует с единичными работами, касающимися *n*-виниловых соединений (олигомеров с *n* > 1), полимеризующихся по механизму трехмерной радикальной полимеризации (ТРП). По-видимому, это связано со сложностью процессов ТРП, протекающих в сильно структурированных средах по специальному механизму, именуемому микрогетерогенным [2, 3].

Наиболее достоверные результаты в области “живой” ТРП были получены [4, 5] при исследовании сополимеризации стирола с добавками дивинилбисфенола (*n* = 2) в качестве сеткообразующего сомономомера. При этом содержание сомономера не превышало 20 мол. %, что существенно ограничивало густоту (объемную концентрацию узлов) сетки. Нам на примере сополимеризации

стирола с диметакрилатами [6] удалось исследовать более сшитые системы, в которых содержание сеткообразователя составляло 50 мол. %. Роль стирола в работах [4–6] заключалась в возможности использования нитроксильных радикалов в качестве агентов “живой” радикальной полимеризации, хорошо изученных и прогнозируемых, но работающих только в содержащих стирол реакционных средах [1].

Однако наибольший интерес для ТРП представляют не сополимерные, а гомополимерные густосетчатые структуры. Действительно, именно гомополимеры, синтезируемые в ходе ТРП, обладают наиболее выраженной микрогетерогенностью, связанной с цепным механизмом формирования макромолекул. Именно трансформация режима обычной ТРП в режим “живых” цепей превращает цепной механизм в ступенчатый² [1]. Это должно устраниТЬ (или существенно уменьшить) микро-

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

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

² В отличие от обычной радикальной полимеризации, где на один акт инициирования образуется цепь с *n* звеньями (*n* ≥ 1), прирост каждого звена в *n*-звенных цепях при “живой” радикальной полимеризации требует нового акта инициирования – гомолитического распада аддукта растущей цепи и акцептора свободных радикалов. Поэтому цепи растут ступенчато.

гетерогенность и связанные с ней специфические особенности свойств полимеризатов и самого процесса ТРП. Сополимеризация сеткообразующих ($n > 1$) мономеров с монофункциональными также снижает микрогетерогенность и тем самым мешает оценке эффективности режима "живых" цепей.

В настоящей работе нами изучена гомополимеризация диметакрилата триэтиленгликоля (ТГМ-3) в присутствии типичного инициатора ДАК и комбинации добавок тетраметилтиурамдисульфида (ТМТД) с CuBr_2 . Выбор ТМТД основан на данных, касающихся полимеризации метакрилатов (ММА и т.д.), инициированной ТМТД и проявляющей признаки "живой" радикальной полимеризации. Выбор CuBr_2 связан с многочисленными известными вариантами [1] применения органических комплексов CuBr_2 в качестве эффективных агентов "живой" радикальной полимеризации. Для выявления признаков "живой" радикальной полимеризации нами были использованы возможности как кинетического исследования, так и методов, базирующихся на исследовании свойств полимеров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ТГМ-3 и ДАК очищали по известной методике [7]. ТМТД и CuBr_2 очищали от примесей перекристаллизацией из раствора в ацетоне, степень очистки контролировали по $T_{\text{пл}}$. Ампулы для калориметрических измерений, заполненные реакционной смесью, тщательно вакуумировали (давление не выше 10^{-4} Па) и запаивали. Кинетику полимеризации ТГМ-3 исследовали методом изотермической калориметрии (прибор ДАК-1-1) при 363 К. Для расчета скорости полимеризации использовали мольную теплоту полимеризации MMA ($Q = 58.82 \text{ кДж/моль}$ [8]). Полимеры I получали полимеризацией ТГМ-3 в изотермических условиях в присутствии ДАК (1×10^{-3}), а полимеры II, кроме того, с добавками агентов "живой" радикальной полимеризации CuBr_2 (1×10^{-2}) и ТМТД (2×10^{-2}) при 363 К (в скобках приведены концентрации в моль/л). Конверсию C определяли по плотности полимеров флотационным методом (в варианте денситометрического титрования) и методом микрокалориметрии. Радиационную дополимеризацию образцов проводили путем их γ -облучения ^{60}Co

(доза 2 Мрад) на установке "Гамматок-100". Сорбцию низкомолекулярных веществ полимерами проводили в атмосфере насыщенного пара при 293 К. Спектры ЭПР регистрировали на радиоспектрометре РЭ-1306 в широком температурном диапазоне. Температуру в резонаторе поддерживали с точностью 0.2° . Термомеханические исследования полимеров проводили на установке УИП-70. Физико-механические свойства полимеров изучали на установке с рычажным динамометром (в режиме одноосного сжатия), специально сконструированной для исследования образцов массой около 0.1 г.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В процессе поиска агентов "живой" радикальной полимеризации, наиболее адаптированных к условиям ТРП диметакрилатов (на примере ТГМ-3), мы обнаружили, что применение ТМТД в качестве источника свободных радикалов привносит в полимеризационный процесс нетривиальные кинетические особенности. В частности, уменьшается скорость полимеризации с ростом концентрации ТМТД (рис. 1) и возникает явный двустадийный процесс, который проявляется в виде двух максимумов на кинетических кривых, характеризующих изменения скорости во времени (рис. 1а). При обычной ТРП диметакрилатов [2, 3] на кривых $w/[M] = f(t)$ наблюдается один максимум типа представленного на рис. 2. Еще более нетривиальным оказалось влияние добавок ДАК, соизмеримых по концентрации с ТМТД (рис. 1, кривые 4). Эти добавки оказались способными увеличивать скорость полимеризации далеко за пределами временного интервала их полного исчерпания. Так, период полураспада ДАК при 363 К равен 23 мин (константа скорости распада $k_d = 5 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$), соответственно время полного исчерпания ДАК составляет ~ 100 мин. Время жизни активных продуктов распада ДАК (свободных радикалов) вообще лежит в досекундном интервале. Поэтому сильное увеличение скорости под действием ДАК при $t > 100$ мин (скорость при $t = 300$ –400 мин возрастает в 3–5 раз (рис. 1, кривые 1, 4)) совершенно необъяснимо, если не принимать во внимание возможность обратного захвата радикалов-носителей цепи в присутствии ТМТД, которое является

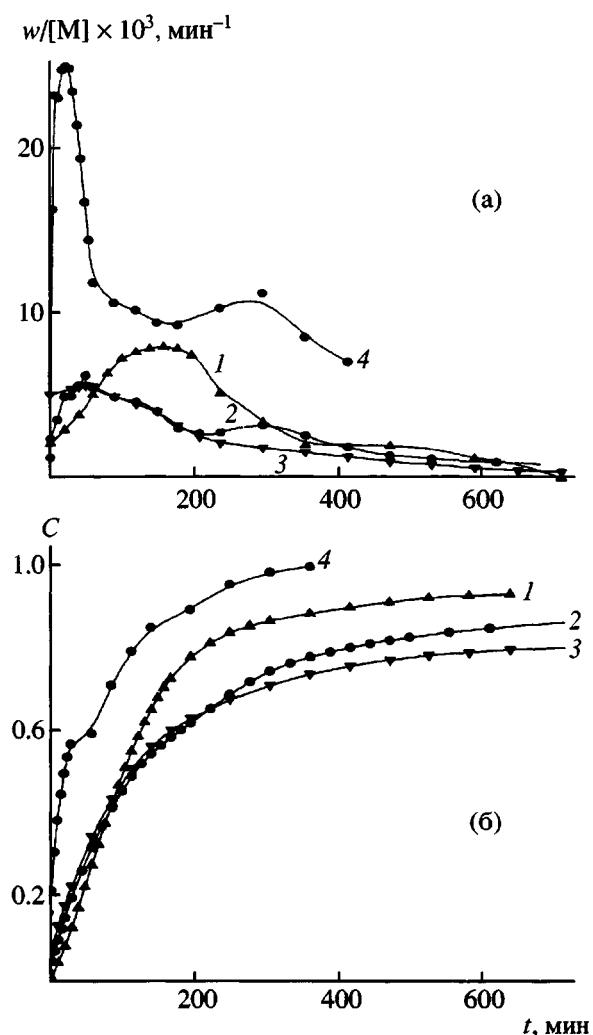


Рис. 1. Кинетика полимеризации ТГМ-3 в присутствии ТМТД и влияние добавок ДАК. $T = 363$ К. $[ТМТД] \times 10^2 = 1$ (1, 4) и 2 моль/л (2, 3); $[ДАК] = 1 \times 10^{-3}$ (3) и 1×10^{-2} моль/л (4). Пояснения в тексте.

ется необходимым и достаточным признаком “живой” радикальной полимеризации. Возможные объяснения, связанные с накоплением сравнительно малоактивных свободных радикалов RS^\cdot , образующихся из ТМТД в период интенсивного гомолитического распада ДАК, опровергаются расчетом времени жизни RS^\cdot , базирующимся на данных работы [9] (оно не превышает 10 с ни при каких условиях).

Более подробную аргументацию в пользу того, что вторая стадия полимеризационного процесса (второй максимум на кривых $w/[M]$) связана с возникновением режима “живой” радикальной

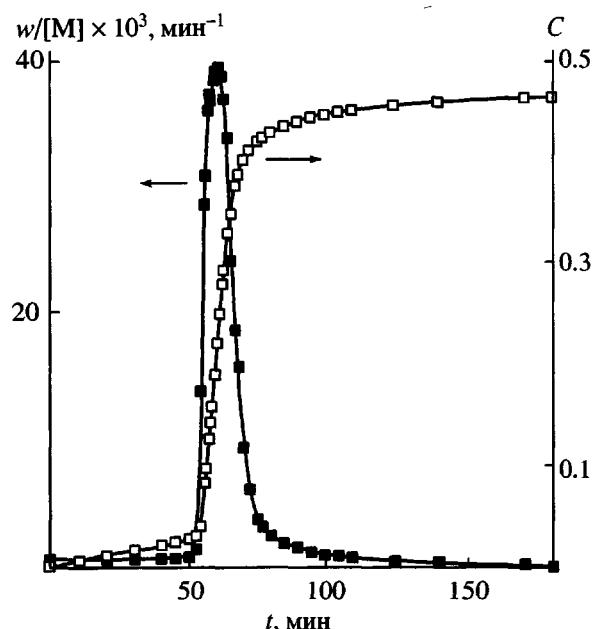
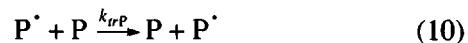
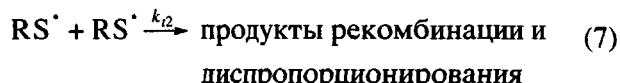
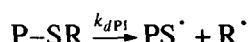
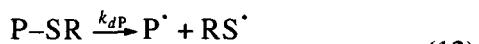
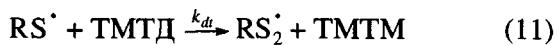


Рис. 2. Зависимость приведенной скорости полимеризации $w/[M]$ (M – текущая концентрация мономера) и конверсии C от времени при полимеризации ТГМ-3. $T = 363$ К. $[ДАК] = 1 \times 10^{-2}$, $[CuBr_2] = 1 \times 10^{-2}$ моль/л.

полимеризации, можно привести, если обратиться к механизму полимеризации MMA в присутствии ТМТД, приведенному в работе [9]:





Здесь М – мономер, Р – полимер, Р[·] – растущая полимерная цепь, k – константы соответствующих элементарных стадий, ТМТМ – тетраметилтиуараммоносульфид.

Согласно работе [9], кроме основной реакции (2) существует альтернативный путь распада ТМТД



Несмотря на то, что вклад процесса (2') невелик по сравнению с реакцией (2), само его наличие чрезвычайно важно для реализации механизма “живых” цепей, поскольку появление в реакционной системе RS₂[·] приводит к возникновению цикла обратимого ингибиования



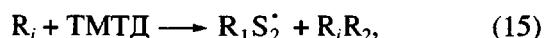
Действительно, аддукт R₁S₂P, содержащий лабильную дисульфидную связь, очевидно, способен подобно ТМТД распадаться по реакциям типа (2) и (2'). Поэтому его можно рассматривать как “спящую” цепь способную к реактивации.

Из реакций (1)–(12) в стационарном приближении следует

$$[RS^\cdot] = \frac{k_{tr,T}[TMTD]}{k_i[M]} [P^\cdot] \quad (14)$$

Оценки на основе кинетических данных, приведенных в работе [9], позволяют сделать вывод, что в случае ММА при 363 К величина $k_i \ll k_{tr,T}$ (на ~3 десятичных порядка) и поэтому в условиях наших экспериментов ($[TMTD] \approx 10^{-2}$ моль/л) концентрации радикалов RS[·] и P[·] в реакционной системе соизмеримы. Поэтому радикалы RS[·] играют существенную роль не только в процессах инициирования по реакции (3), но также и в процессах обрыва цепей по реакции (6). Следовательно, ТМТД является одновременно и инициатором и ингибитором (из-за генерирования радикалов RS[·]),

что объясняет аномальную зависимость w/[M] от [TMTD] (рис. 1, кривые 1, 2). А из-за генерирования радикалов RS₂[·] ТМТД может рассматриваться еще и в качестве агента “живой” радикальной полимеризации. В присутствии ДАК, по-видимому, появляется дополнительный путь генерирования RS₂[·]

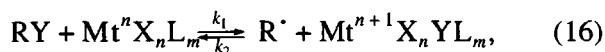


где R_i – радикал инициатора ДАК. Это приводит к дополнительному накоплению “спящих” цепей с временем жизни, значительно превосходящим период полураспада инициатора. Если принять во внимание реакцию (15), то становится понятным появление аномального инициирующего эффекта ДАК (рис. 1, кривая 4) при временах полимеризации, заметно превосходящих время полного исчерпания ДАК: ДАК исчезает не бесследно, а трансформируется в серосодержащие продукты, способные реиницирировать цепи.

Применительно к “живой” радикальной полимеризации очевидно, что использование лишь ТМТД (или вместе с ДАК) может обеспечить только частичное решение проблемы. В любом случае вклад первой стадии полимеризационного процесса (протекающей по обычному радикально-цепному механизму) остается значительным из-за необходимости синтеза в реакционной системе агентов “живой” радикальной полимеризации (RS₂P и, возможно, еще каких-то иных, не учтенных схемой (1)–(13)). И пока в результате этого синтеза не накопится достаточное количество агентов “живой” радикальной полимеризации, протекает обычная радикальная полимеризация. Для ее подавления был использован CuBr₂, известный, с одной стороны, как эффективный радикально-цепной ингибитор, а с другой, – как основной компонент при синтезе агентов “живой” радикальной полимеризации [1].

Действительно, галоидные соединения металлов переменной валентности MtⁿX_n известны [1] как высокоеффективные агенты “живой” радикальной полимеризации. Они применяются в виде комплексов MtⁿX_nL_m с органическими лиганда-

ми L. Принцип их действия основан на известной реакции Хараша



где X и Y – атомы галоидов.

Очевидно, что протекание реакции (1) в среде мономера M приводит к инициированию полимеризации по реакции $R^\cdot + M \longrightarrow R^\cdot$ (R^\cdot – растущая полимерная цепь). При этом обратимость реакции (16) при достаточно больших значениях константы скорости k_2 обеспечивает временный линейный обрыв цепи с превращением R^\cdot в “живую” (“спящую”) цепь RY вместо квадратичного обрыва $R^\cdot + R^\cdot$ с образованием “мертвого” полимера. Периодическая дезактивация растущих полимерных цепей $R^\cdot \longrightarrow RY$ с последующей их активацией $RY \longrightarrow R^\cdot$ по реакции (16), плюс рост цепи $R^\cdot + M$ в течение активного периода, является в данном случае механизмом, обеспечивающим режим “живых” цепей в радикальной полимеризации.

На практике для реализации процесса “живой” радикальной полимеризации можно “включать” цикл активация–дезактивация либо справа налево, либо в обратном направлении. В первом случае используется комплекс переходного металла в высшей валентности $n+1$, и вещество, способное генерировать свободные радикалы (органические пероксиды, азодинитрилы и т.д.). Во втором случае необходимо использовать смесь комплекса металла в низшей валентности n с галоидалкилом RY (величина k_1 при этом должна быть не ниже 0.1 л/моль с).

В качестве галогенида металла наибольшее распространение получило [1] соединение CuBr₂, в качестве L – 2,2'-бипиридин, в качестве источника свободных радикалов – ДАК.

На рис. 2 представлены результаты, демонстрирующие действие CuBr₂ при обычной радикальной полимеризации, инициированной ДАК. Наблюдается четко выраженный период индукции $\tau = 50$ мин, продолжительность которого со-

ответствует расчетному ($\tau = 53$ мин), оцененному по формуле $\tau = -(k_d)^{-1} \ln \left(1 - \frac{\mu [CuBr_2]_0}{2f[\text{ДАК}]_0} \right)$, учитывющей расход ДАК в течение времени τ ; здесь μ – стехиометрический коэффициент ингибитора (для CuBr₂ $\mu = 1$), k_d – константа скорости распада ДАК при 363 К, равная 5×10^{-4} с⁻¹, [CuBr₂]₀ и [ДАК]₀ – концентрации в начальный момент, f – эффективность инициирования, равная ~0.6. Поэтому нет никаких оснований полагать, что акцептирование радикалов-носителей молекулами CuBr₂ хоть в какой-то степени обладает обратимостью, свойственной органическим комплексам CuBr₂ (типа реакции (16)). Однако в случае полимеризации, инициированной ТМТД, картина резко изменяется (рис. 3). Добавка CuBr₂ не приводит к появлению периода индукции. Полимеризация идет с заметной скоростью, и при этом величина $w/[M]$ не возрастает во времени, как это должно было бы иметь место (из-за расходования ингибитора), а наоборот – падает, и только при очень больших временах t процесс интенсифицируется и начинается автоускорение (вторая стадия). При этом в режиме второй стадии протекает основная часть полимеризационного процесса: первая стадия длится до конверсий $C \leq 0.1$, а вторая от $C = 0.1$ до $C > 0.8$ (рис. 3б, кривая 3).

Для установления природы второй стадии процесса, инициированного ТМТД в присутствии CuBr₂, вновь был применен метод введения добавок быстрораспадающегося дополнительного инициатора ДАК (время полного превращения при 363 К составляет ~100 мин). На рис. 4а, отчетливо видно, что “вспышка” инициирования при $t \leq 100$ мин не исчезает бесследно, как это должно было бы иметь место (с учетом, что время жизни самых долгоживущих радикалов-носителей цепи (RS^\cdot или RS_2^\cdot) в данной реакционной системе не превышает 10 с), а приводит к резкой интенсификации полимеризационного процесса на второй стадии при $t \geq 100$ мин. При этом, чем выше концентрация ДАК, тем эффективнее протекает вторая стадия (величина $w/[M]$ в максимуме возрастает более, чем в 5 раз при повышении [ДАК] от 0 до 10⁻² моль/л, рис. 4а, кривые 1, 3). Следует особо отметить, что в присутствии CuBr₂, активация второй стадии не влечет за собой увеличение первой (остающейся в пределах $C \leq 0.1$). Напомним, что в отсутствие

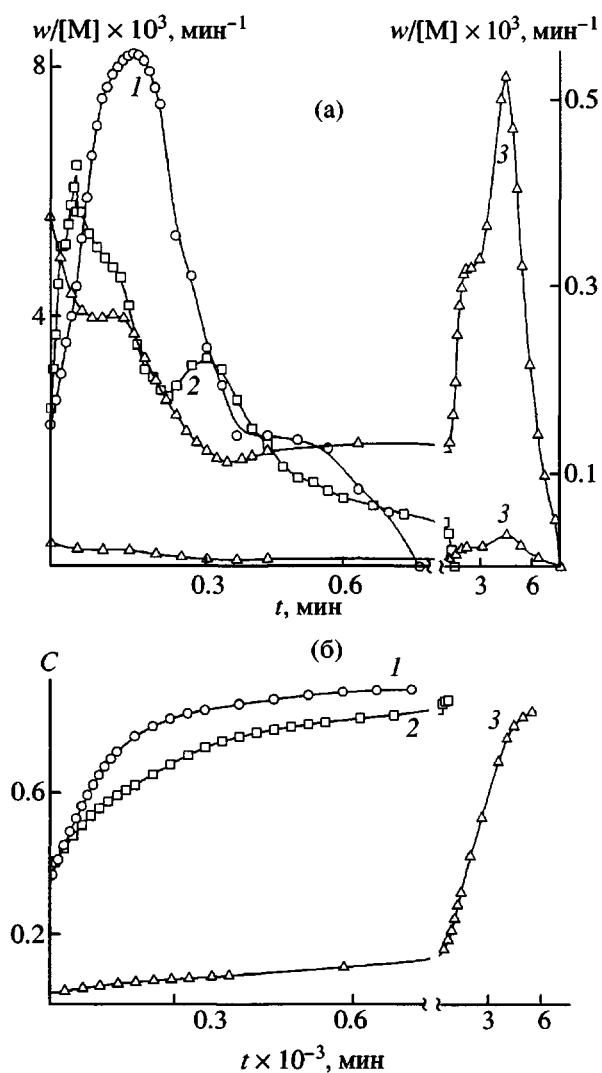


Рис. 3. Влияние CuBr_2 на кинетику полимеризации ТГМ-3 в присутствии ТМТД. $T = 363$ К. $[\text{ТМТД}] \times 10^2 = 1$ (1) и 2 моль/л (2, 3); $[\text{CuBr}_2] = 1 \times 10^{-2}$ моль/л (3). Пояснения в тексте.

CuBr_2 добавки ДАК, также активировавшие вторую стадию, резко увеличивали и вклад первой стадии. Иными словами, трехкомпонентная система (ТМТД– CuBr_2 –ДАК) обеспечивает возможность проведения полимеризации практически целиком в режиме второй стадии, и при этом с повышенной (по сравнению с ситуацией, когда $[\text{ДАК}] = 0$) скоростью. Природа второй стадии (судя по полученным результатам) обусловлена накоплением растущих полимерных цепей, временно существующих в виде RS_2P (и, возможно, других серосодержащих продуктов) и медью содержащих лабильных аддуктов Cu...P , подобных образующимся в

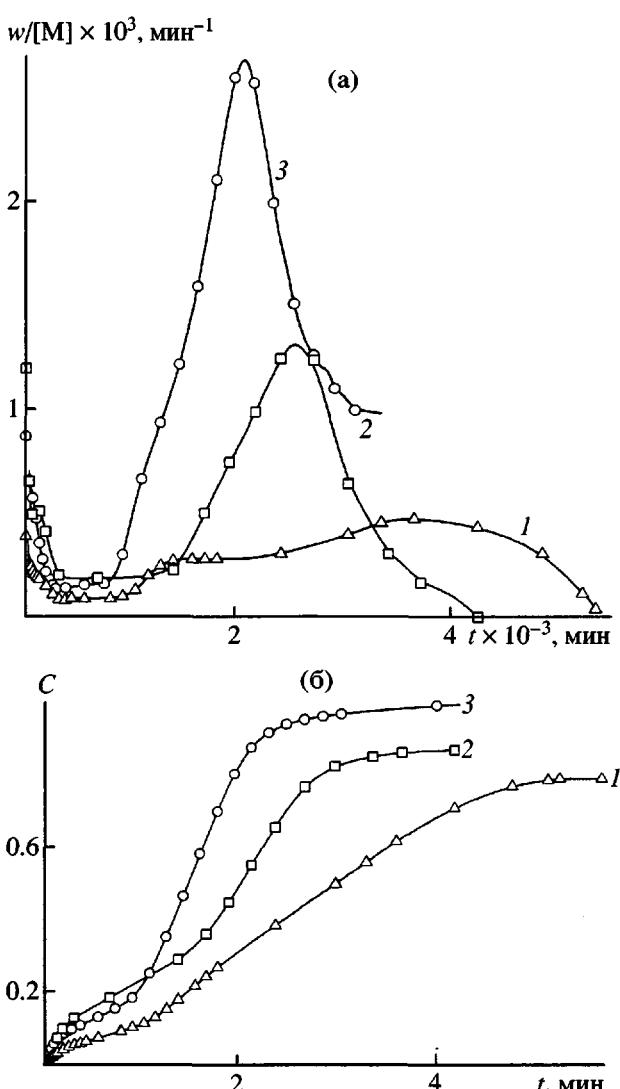


Рис. 4. Влияние добавки ДАК+ CuBr_2 на кинетику полимеризации ТГМ-3 в присутствии ТМТД. $T = 363$ К. $[\text{ТМТД}] = 2 \times 10^{-2}$ моль/л (1–3), $[\text{CuBr}_2] = 1 \times 10^{-2}$ моль/л (1–3), $[\text{ДАК}] = 1 \times 10^{-3}$ (2) и 1×10^{-2} моль/л (3). Пояснения в тексте.

реакции (16). Эти RS_2P и аддукты Cu...P следует рассматривать как агенты “живой” радикальной полимеризации, способные многократно повторять циклы обратимого ингибиования по реакциям (13) и (16). Следовательно, с высокой степенью вероятности можно утверждать, что полимеризация диметакрилатов в присутствии ТМТД– CuBr_2 –ДАК протекает по механизму “живых” цепей.

Если это действительно так, то данная трехкомпонентная система, рассматриваемая как агент “живой” радикальной полимеризации, может служить эффективным инструментом макромолекулярного дизайна, поскольку режим “живой” ради-

кальной полимеризации в ТРП существенно трансформирует процессы структурообразования, минимизируя факторы, являющиеся причиной возникновения микрогетерогенной структуры. Очевидно, что при этом свойства полимеризатов существенно изменятся. Ранее [9, 10] нами были получены густосетчатые сополимеры диметакрилатов со стиролом в режиме "живой" радикальной полимеризации, осуществлявшемся путем применения алcoxсиаминов – хорошо изученных агентов "живой" радикальной полимеризации [1]. Были получены убедительные кинетические доказательства протекания процесса по механизму "живой" радикальной полимеризации [6], а также была разработана [10] методика тестирования полимеризатов, основанная на выявлении свойств, наиболее чувствительных к трансформации обычного режима ТРП в режим "живых" цепей. Такими характеристическими свойствами оказались физико-механические (одноосное сжатие при низких скоростях деформирования 10^{-4} – 10^{-2} с $^{-1}$), термомеханические, диффузионно-сорбционные и молекулярная подвижность, регистрируемая по кинетике квадратичной гибели свободных радикалов, стабилизированных в полимерной матрице.

Ниже приведены результаты тестирования полимеров, полученных в присутствии ТМТД–CuBr₂–ДАК (полимеры II) с применением указанных выше методик. Образцами сравнения служили полимеры, полученные в режиме обычной ТРП (полимеры I) при той же температуре 363 К в присутствии 10⁻³ моль/л ДАК. Особую группу образцов (полимеры IIa) представляют полимеры, полученные в условиях "смешанной" полимеризации – обычной и "живой", когда вклад первой стадии составлял ~50% (см. кинетическую кривую 4 на рис. 16). Часть образцов I и II дополнительно облучавшихся γ -радиацией на установке ⁶⁰Со обозначены как I-Co и II-Co. Очевидно, что сопоставление образцов имеет смысл только при условии равенства конверсий C , так как зависимость характеристических свойств от C очень сильная, особенно физико-механических (рис. 5). Поэтому особое внимание было уделено определению C : калориметрические измерения дублировались денситетрическими с дополнительным выборочным ИК-спектроскопическим контролем.

На рис. 5 (кривые 1, 6–11) представлены диаграммы одноосного сжатия образцов I при раз-

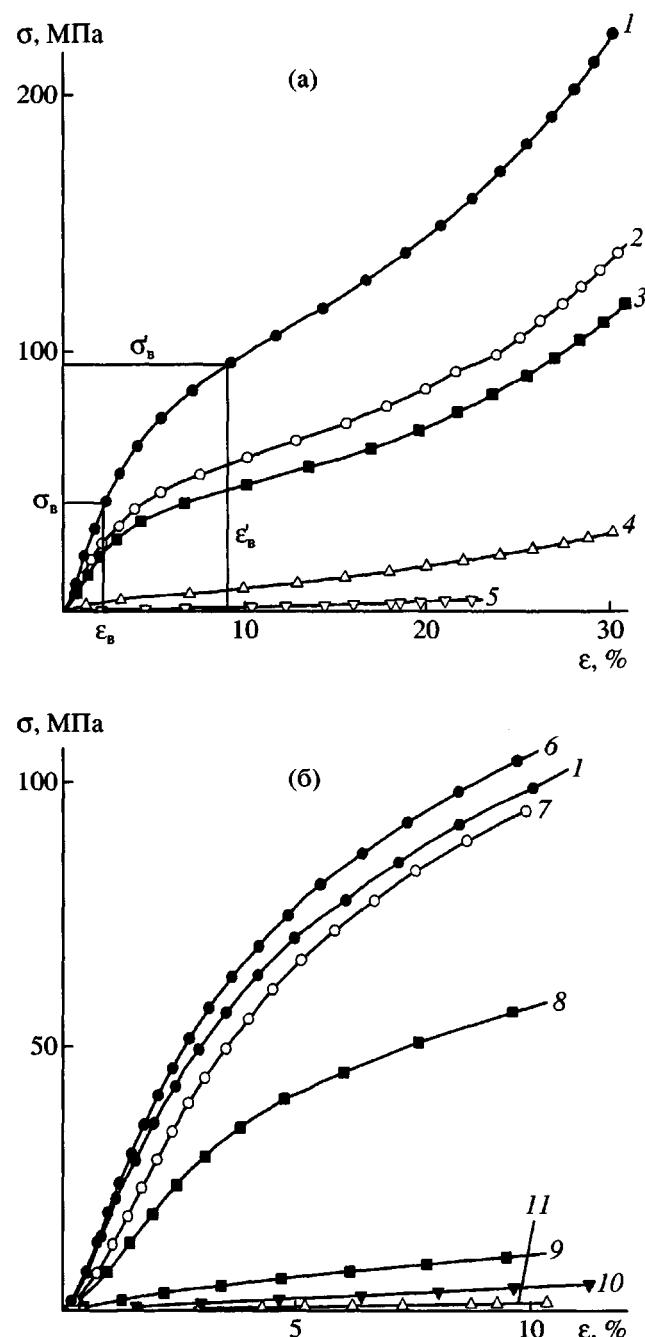


Рис. 5. Зависимость деформации сжатия σ от напряжения ε для полимеров I (1, 6–11) и II (2–5) при 293 К и различных конверсиях $C = 0.77$ (1), 0.80 (2), 0.79 (3), 0.62 (4), 0.47 (5), 0.81 (6), 0.79 (7), 0.79 (8), 0.64 (9), 0.53 (10) и 0.40 (11). Скорость деформации 10^{-3} с $^{-1}$. Пояснения в тексте.

личных C . Характеристическими параметрами в данном случае являются наклон начального линейного участка (модуль упругости E_1), начало отклонения от линейности (точки σ_b , ε_b) – переходная область от стеклообразного состояния к вы-

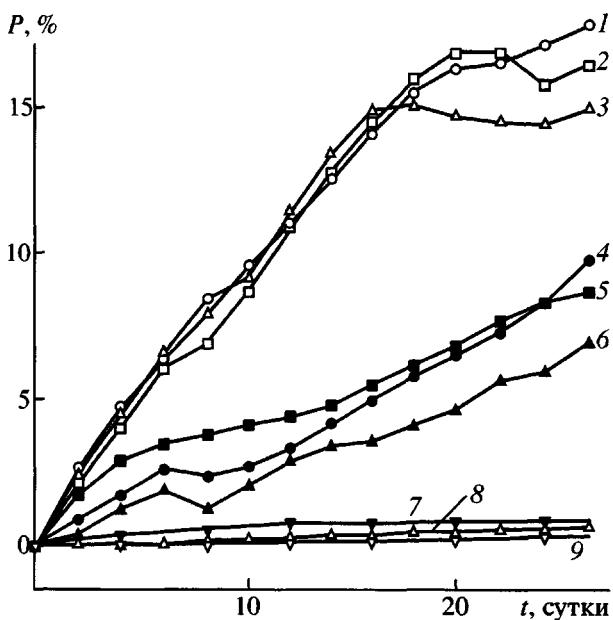


Рис. 6. Кинетические кривые сорбции бензола полимерами II (1–3), Ia (4–6), I (7), II-Co (8) и I-Co (9). $T = 293$ К. $C = 0.82$ (1), 0.83 (2), 0.80 (3), 0.79 (4), 0.81 (5, 6), 0.85 (7), 0.90 (8) и 0.86 (9).

нужденно-эластическому, конец переходной области (точки σ'_b , ε'_b) и наклон второго линейного участка (модуль вынужденной эластичности E_2). Для густосетчатых стеклообразных полимеров точки σ_b , ε_b , как правило, коррелируют с прочностью и деформацией разрушения при одноосном растяжении [11]. На этом же рисунке (кривые 2–5) приведены те же данные для образцов, полученных в присутствии агентов, содержащих ТМТД, и, судя по обсуждавшимся выше кинетическим особенностям, относящихся к типу II. Из сопоставления кривых видно, что образцы типа II обладают более высоким уровнем молекулярной подвижности (меньшей жесткостью): оба модуля упругости при одинаковых C для образцов типа II существенно ниже, чем для образцов типа I.

О более высоком уровне молекулярной подвижности в структурах типа II свидетельствуют и результаты диффузионно-сорбционного зондирования молекулами бензола (рис. 6): скорость диффузии паров бензола и предельная сорбция в случае образцов типа I несопоставимо ниже (ср. группу кривых 1–3 с кривой 7), чем для образцов типа II. Группа кривых 4–6 относится к образцам Ia, полимеризация которых проводилась в условиях,

обеспечивающих достаточно высокий вклад обычной ТРП за счет больших (10^{-2} моль/л) добавок ДАК (о величине этого вклада судили по отношению конверсий на первой и второй стадиях ТРП). Эта группа кривых занимает явно промежуточное положение по сравнению с кривыми для образцов II и I. Радиационная дополимеризация (кривые 8 и 9), приводит к существенному росту предельной конверсии ($C = 0.86$ для образцов I-Co и $C = 0.90$ для II-Co) и соответственно к резкому уменьшению скорости диффузии и равновесной сорбции паров бензола. Тем не менее при этом сохраняется заметное отличие образцов I и II: несмотря на более высокое значение конверсии ($C = 0.90$) “живой” полимеризат сорбирует вдвое большее количество бензола.

Этот результат (более высокий уровень молекулярной подвижности в “живых” густосетчатых структурах) может показаться парадоксальным, так как трансформация цепного механизма роста сетчатых макромолекул в ступенчатый, обусловленная переходом к режиму “живых” цепей, резко снижает вероятность циклизации³ [12] – побочного процесса, уменьшающего объемную концентрацию межцепных сшивок. И поэтому можно было бы ожидать для образцов II, наоборот, возрастания эффективной густоты сетки (и соответственно, жесткости, мерилом которой являются величины модулей упругости).

Объяснение этого парадокса, по-видимому, заключается в следующем. Цепной механизм роста сетчатых макромолекул, как было убедительно показано в работах [2, 13] и подтверждено затем в работах многих лабораторий мира (см. обзор [14]), является причиной возникновения особой морфологической структуры густосетчатых полимеров – типа нанодисперсии частиц микрогеля (“зерен”), срастающихся на конечной стадии полимеризации в зернистый монолит. Зерна в такой структуре могут играть роль усиливающего наполнителя (подобно саже в каучуке). Известно, что введение усиливающих наполнителей приводит к резкому росту эффективной густоты сетки (за счет взаимодействия частиц наполнителя с матрицей, проявляющегося в виде дополнительных узлов, связывающих полимерные цепи). Поэтому в полимерах I густота сетки оказывает-

³ Имеется в виду образование малых циклов за счет соседних “подвешенных” двойных связей в обрамлении главных карбоцепей.

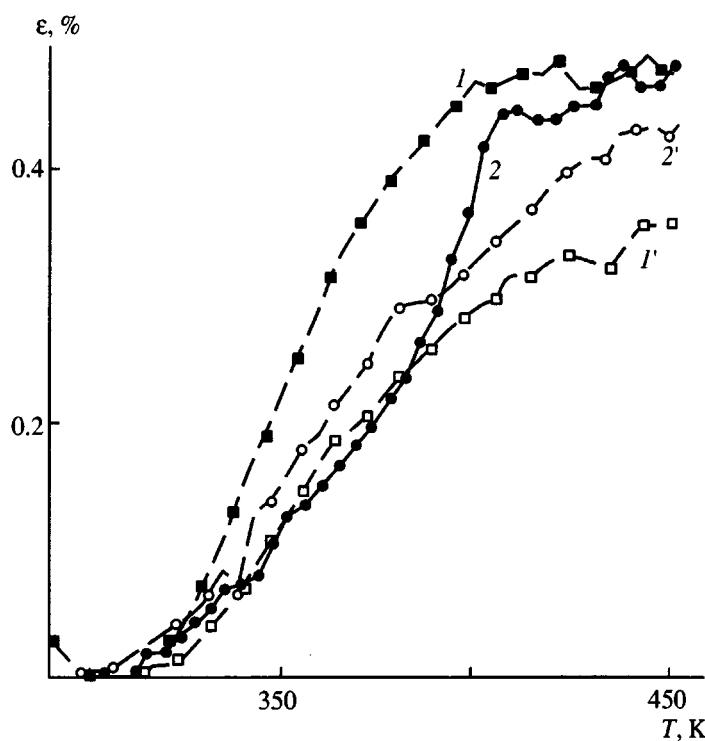


Рис. 7. Термомеханические кривые для полимеров I (1), II (2), I-Co (1') и II-Co (2'). $C = 0.77$ (1), 0.86 (1'), 0.80 (2) и 0.90 (2').

ся аномально завышенной, а при переходе к режиму “живой” радикальной полимеризации сетка просто нормализуется, и в полимерах II проявляются “истинные” свойства сетки, причем, надо полагать, аномальное завышение так велико, что перекрывает потерю узлов сетки, вызванную циклизацией. Следует обратить особое внимание на результаты, позволяющие судить о роли добавок обычного инициатора ДАК к ТМТД-содержащим системам. Если эта добавка велика ($\sim 10^{-2}$ моль/л), то на кинетических кривых отчетливо выявляется стадия, которую можно квалифицировать как обычную ТРП (рис. 1, кривые 3, 4). Это приводит к соответствующему изменению свойств полимеров: несколько возрастает величина E_1 (жесткость) и заметно затрудняется диффузия паров бензола (рис. 6). Данный факт косвенно свидетельствует о необычном механизме ТРП в присутствии ТМТД-содержащих систем (предположительно “живые” цепи) и о трансформации его в обычный под действием высоких скоростей радикального инициирования (большие добавки ДАК).

На рис. 7 представлены результаты термомеханических измерений. Видно, что при $C = 0.77–0.80$ “живая” полимеризация заметно трансформирует профиль термомеханической кривой: резче становится выход на плато высокоэластичности (в области 398 К) и увеличивается высота плато (уменьшается модуль упругости в высокоэластичном состоянии). Однако при этом сохраняется главная особенность густосетчатых полимеров, образующихся в радикально-инициированных процессах: ширина (ΔT) переходной области от стеклообразного состояния к высокоэластическому (α -переход) остается чрезвычайно большой ($\Delta T \approx 75^\circ$ для образцов II и I; для сравнения: в случае густосетчатых полиэпоксидов $\Delta T = 10–20^\circ$). Если полагать, что режим “живых” цепей действительно приводит к существенной модификации густосетчатой структуры как на топологическом (уменьшение вероятности циклизации), так и на морфологическом (уменьшение степени зернения) уровнях, то в этом случае слишком большую величину ΔT следует считать проявлением каких-то структурных особенностей, не связанных с микронеоднородностью. Не исключено, что эти особенност-

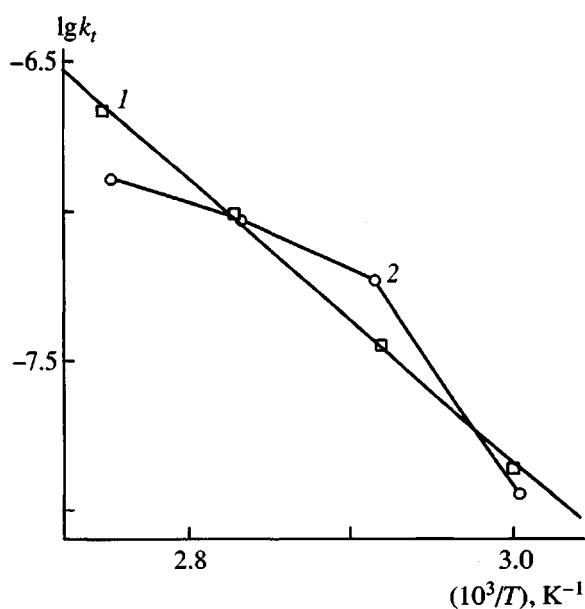


Рис. 8. Температурная зависимость константы скорости гибели k_t метакрилатных радикалов в облученных ^{60}Co полимерах I-Co (1) и II-Co (2). $D = 2 \text{ МРад}$.

ти обусловлены спецификой пространственной локализации узлов сетки: они очень жестко связаны карбоцепями в “гирлянды” (узел от узла отделен лишь коротким звеном $-\text{CH}_2-$). При этом α -релаксантами (фрагментами структуры, размежевывание которых ответственно за α -переход) служат звенья таких “гирлянд”. Поскольку звенья содержат в боковом обрамлении межцепные мостики (сшивки) и циклы различной величины, их релаксационная способность различается, и таким путем образуется набор разнотипных α -релаксантов, обеспечивающих достаточную ширину переходной области ΔT .

При ЭПР-исследовании молекулярной подвижности по кинетике гибели стабилизированных в матрице метакрилатных радикалов-носителей цепи (метод кинетического зондирования), последние генерировались облучением γ -радиацией ^{60}Co (доза 2 Мрад, одинаковая для образцов I и II). На рис. 5–7 приведены результаты для образцов типа I (с исходной $C_{\lim} = 0.77$) и II (с исходной $C_{\lim} = 0.80$). После облучения значения C_{\lim} заметно возросли (до 0.86 и 0.90 соответственно). Эта особенность радиационной ТРП – увеличе-

ние конверсии до “сверхпределных”⁴ ($C_{\lim} \leq 1$) известна [15]. Радиационная дополимеризация в данном случае привела к заметному выравниванию физико-механических и термомеханических свойств образцов двух типов: свойства образцов типа I изменились незначительно, а свойства образцов типа II “подтянулись” почти до их уровня. Это еще один дополнительный аргумент в пользу получения образцов типа II по механизму “живой” радикальной полимеризации: радиационная дополимеризация проводилась при комнатной температуре, в то время как активация “спящих” цепей (без которой механизм “живой” радикальной полимеризации не реализуется) происходит только при достаточно высоких температурах [1]. Поэтому дополимеризация протекала в обычном режиме ТРП, без участия “живых” цепей, что и обусловило выравнивание свойств образцов I и II.

Однако метод кинетического зондирования оказался достаточно структурно чувствительным и различил уровень молекулярной подвижности в образцах I-Co и II-Co. На рис. 8 представлены температурные зависимости констант скорости квадратичной гибели k_t метакрильных радикалов, генерированных γ -радиацией ^{60}Co и стабилизованных в густосетчатой макромолекулярной структуре. Кинетику гибели таких радикалов измеряли при различных температурах методом ЭПР, а затем рассчитывали величины соответствующих бимолекулярных констант скорости k_t (гибель следует второму порядку в достаточно широком временном интервале). Из рис. 8 видно, что температурные зависимости k_t (в координатах уравнения Аррениуса) различны для полимеров I и II: в случае образцов II уравнение Аррениуса не выполняется. В общем случае это обозначает, что с изменением температуры происходит перестройка тех элементов сетчатой структуры, молекулярная подвижность которых контролирует трансляционную диффузию стабилизированных радикалов. По-видимому, в процессе “живой” ТРП образуется структура, менее стабильная, более чувствительная к тепловому воздействию.

Все изложенное выше можно резюмировать следующим образом.

⁴ Характерной особенностью процессов ТРП является наличие предельной конверсии $C_{\lim} < 1$, имеющей строго определенную величину при данной температуре. Под воздействием радиации эта величина заметно возрастает до “сверхпределных” значений.

При ТРП в присутствии тройной системы CuBr₂-TMTD-ДАК кинетика полимеризационного процесса существенно отличается от ТРП, инициированной обычными радикальными инициаторами (ДАК, пероксиды и др.). На дифференциальных кинетических кривых кроме стадии, характерной для обычной ТРП (автоускорение – максимум – автоторможение) появляется вторая стадия, вклад которой определяется соотношением концентраций компонентов тройной системы. Найдено соотношение, при котором вклад второй стадии (предположительно протекающей в режиме “живых” цепей) становится преобладающим. С увеличением концентрации обычного инициатора (ДАК) вклад второй стадии уменьшается.

Исследование физических свойств полимеризатов обнаруживает корреляцию молекулярной подвижности с вкладом стадии “живой” радикальной полимеризации. Увеличение этого вклада приводит к существенному уменьшению упругости, росту диффузионной проницаемости и сорбционной способности паров диффузанта, а также к изменению температурной зависимости трансляционной подвижности фрагментов сетчатой структуры.

Таким образом, свойства полимеров, полученных в присутствии системы TMTD-CuBr₂-ДАК существенно отличаются от аналогичных свойств полимеров, полученных обычной ТРП. При этом изменение свойств наблюдается в том же направлении, в котором изменяются свойства густосетчатых диметакрилатов при строго доказанной [9, 10] трансформации режима обычной ТРП в режим “живой” радикальной полимеризации. В совокупности с кинетическими особенностями ТРП в присутствии трехкомпонентной системы, разумная интерпретация которых оказалось возможной лишь в рамках обратимого акцептирования растущих полимерных цепей, это позволяет с высокой степенью вероятности утверждать, что нам удалось осуществить синтез густосетчатых макромолекулярных структур на основе диметакрилатов (на примере ТГМ-3) в режиме “живой” радикальной полимеризации.

В итоге предложен эффективный способ химического конструирования густосетчатых макромолекулярных структур на основе диметакрилатов, существенно отличающихся по свойствам от синтезируемых обычным путем.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Королев Г.В., Марченко А.П. // Успехи химии. 2000. Т. 69. № 5. С. 447.
2. Королев Г.В. // Докл. 1 Всесоюз. конф. по химии и физикохимии полимеризационноспособных олигомеров. Черноголовка, 1977. Т. 1. С. 144.
3. Берлин А.А., Королев Г.В., Кефели Т.Я., Сивергин Ю.М. Акриловые олигомеры и материалы на их основе. М.: Химия, 1983.
4. Ide N., Fukuda T. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 15. P. 4268.
5. Ide N., Fukuda T. // Macromolecules. 1999. V. 32. № 1. P. 95.
6. Королев Г.В., Кочнева И.С., Бакова Г.М., Березин М.П. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 5. С. 784.
7. Королев Г.В., Махонина Л.И. // Высокомолек. соед. А. 1968. Т. 10. № 2. С. 245.
8. Карапетян З.А., Смирнов Б.Р. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 10. С. 2102.
9. Kyselá G., Štaudner E. // Eur. Polym. J. 1997. V. 33. № 4. P. 543.
10. Королев Г.В., Кочнева И.С., Бакова Г.М., Березин М.П., Махонина Л.И. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 9. С. 1484.
11. Moloney A.C., Kausch H.H., Stieger H.R. // J. Mater. Sci. 1983. V. 18. № 1. P. 208.
12. Королев Г.В., Иржак Т.Ф., Иржак В.И. // Хим. физика. 2002. Т. 21. № 2. С. 58.
13. Королев Г.В., Могилевич М.М., Голиков И.В. Сетчатые поликарилаты. Микрогетерогенные структуры, физические сетки, деформационно-прочностные свойства. М.: Химия, 1995.
14. Korolev G.V., Bubnova M.L. // e-Polymers. 2002. № 30. P. 1.
15. Берлин А.А., Кефели Т.Я., Королев Г.В. Полиэфир-акрилаты. М.: Наука, 1967.

Chemical Design of Highly Crosslinked Macromolecular Architectures from Dimethacrylates via Radical Polymerization in the Presence of Agents Containing Tetramethylthiuram Disulfide

G. V. Korolev, G. M. Bakova, M. P. Berezin, A. P. Marchenko, and L. I. Makhonina

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

Abstract—Specific kinetic behavior of the radical polymerization of triethylene glycol dimethacrylate in the presence of tetramethylthiuram disulfide and CuBr₂ was revealed, which was manifested as the appearance of the second autoacceleration step. This specific feature is even more pronounced when a rapidly decomposing initiator of radical polymerization (e.g., AIBN) is admixed to this initiator system. Based on the results of a kinetic study on the individual effects of each of the components (tetramethylthiuram disulfide, AIBN, and CuBr₂) and examination of some polymerizate properties (mechanical, thermomechanical, diffusion, molecular mobility), a conclusion was made on the feasibility of reversible scavenging of growing polymer chains by sulfur- and copper-containing products, which leads to the transformation of the normal to the “living” polymerization mode.