

УДК 541.64:547.39

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА С ОЛИГОМЕРАМИ ТИПА ДИАКРИЛАТОВ¹

© 2004 г. Г. В. Королев, А. А. Батурина, М. П. Березин, С. В. Курмаз

Институт проблем химической физики Российской академии наук
142432 Черноголовка Московской обл., пр. Семенова, 1

Поступила в редакцию 24.06.2003 г.

Принята в печать 10.11.2003 г.

Кинетика радикальной сополимеризации MMA (M_1) с диакрилатами (M_2) изучена методами калориметрии и ИК-спектроскопии. В последнем случае использован полностью дейтерированный MMA, что позволило раздельно регистрировать кинетику расхода M_1 и M_2 в ходе сополимеризации. С увеличением содержания M_2 в исходной смеси $M_1 + M_2$ уменьшаются конверсия, при которой начинается процесс автоускорения (гель-эффект), и конверсия, соответствующая максимуму скорости сополимеризации. Из данных по кинетике раздельного расходования M_1 и M_2 рассчитаны текущий состав реакционной смеси и состав сополимера (мгновенный и интегральный) по ходу сополимеризационного процесса. Показано, что константы сополимеризации r_1 и r_2 изменяются в ходе процесса, начиная с конверсий, близких к нулю; при некоторых конверсиях происходит очень резкое изменение r_1 и r_2 . Из полученных результатов следует, что наиболее надежным базисом для макромолекулярного дизайна сополимеров (в особенности сшитых сополимеров) являются данные по кинетике раздельного расходования мономеров M_1 и M_2 , а не величины r_1 и r_2 , имеющиеся в справочной литературе.

Радикальная сополимеризация полифункциональных (содержащих более одной двойной связи в молекуле) мономеров (олигомеров) с обычными виниловыми мономерами (MMA, стиролом и т.д.) как метод получения сетчатых макромолекулярных структур используется давно и продуктивно. Число публикаций в этой области только за последнее десятилетие исчисляется сотнями (см., например, обзор [1]). Высокий интерес к сетчатым макромолекулярным структурам на основе сополимеров связан прежде всего с тем, что сополимеризация устраняет ряд недостатков, присущих гомополимерным сеткам, в частности уменьшает вклад циклических структур (речь идет о малых циклах), оказывающих отрицательное влияние на некоторые свойства сетчатых полимерных материалов (например, на диффузионно-сорбционные, релаксационные и другие). Все указанное выше относится к сополимерам с преобладающим содержанием сеткообразующего

(полифункционального) мономера (M_2). В случае, когда преобладающим является обычный виниловый мономер (M_1), содержащий в молекуле одну двойную связь, введением M_2 в сополимер можно придать ему дополнительные свойства (например, сдвинуть температуру текучести в сторону очень высоких температур, близких к температуре химической деструкции полимерных цепей) при сохранении ценных свойств (например, прозрачности, атмосферостойкости и т.д.), присущих гомополимеру M_1 .

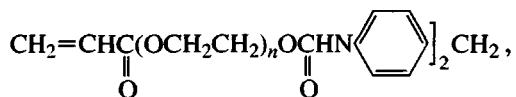
Цель настоящей работы – исследование сополимеризации M_1 с олигодиакрилатами нового типа, синтезированными новым оригинальным методом. Чтобы использовать полученные результаты в направлении макромолекулярного дизайна, особое внимание было уделено установлению зависимостей состава сополимеров (мгновенного и среднего) от конверсии и оценке величин r_1 и r_2 на различных стадиях сополимеризации, а также исследованию кинетических закономерностей последнего.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 01-03-33227 и 01-03-33259) и Международного научно-технического центра (проект 02-1918).

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

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Олигодиакрилаты



$n = 1$ (олигомер II) и 7 (олигомер III) характеризовали методом ГПХ и дополнительной очистке не подвергали. Содержание основного вещества в олигомерах I–III составило 95.5, 98.3 и 97.5%. Концентрация двойных связей (моль/л), по данным озонолиза (прибор АДС-4М) и ИК-спектроскопии (Specord IR-75) и полученная путем расчета по формуле вещества, равна 1.4, 2.0, 1.38 (I); 5.0, 4.14, 4.74 (II); 1.52, 1.65, 1.41 (III). MMA и ДАК очищали по известной методике [2]. Полностью дейтерированый MMA (d-MMA) дополнительной очистке не подвергали. Фотоинициатором служил 2,2-диметокси-2-фенилацетофенон фирмы "Aldrich". При фотополимеризации в качестве УФ-источника применяли лампу ДРТ-400 мощностью 400 Вт. Ампулы для калориметрических измерений, заполненные реакционной смесью, тщательно вакуумировали (давление не выше 10^{-4} Па) и запаивали. Кинетику сополимеризации исследовали методом изотермической калориметрии (прибор ДАК-1-1) при 363 К и ИК-спектроскопии (293 К). Для расчета скорости полимеризации использовали мольную теплоту полимеризации MMA ($Q = 58.82$ кДж/моль) [3] и бутилакрилата ($Q = 77.87$ кДж/моль) [4], сохраняющие постоянные значения в гомологических рядах $\text{CH}_2=\text{C(CH}_3)\text{OCOR}_1$ и $\text{CH}_2=\text{CHCOR}_2$ при варьировании R_1 и R_2 . Значения $Q_{1,2}$ для сополимеризации рассчитывали по аддитивной схеме: $Q_{1,2} = Q_1\alpha_1 + Q_2\alpha_2$, где α_1 и α_2 – мольные доли компонентов 1 и 2 в исходной смеси. Очевидно, что эта схема точно отражает ситуацию только в случае "азеотропной" сополимеризации, протекающей без изменения состава смеси $M_1 + M_2$ в ходе превращения. Во всех остальных случаях появляется погрешность, величина которой определяется численными значениями констант сополимеризации r_1 и r_2 и составом сополимеризующейся смеси.

При ИК-спектроскопических измерениях в качестве M_1 использовали не обычный MMA, а полностью дейтерированный (d-MMA), так как в смесях акрилатов I–III с MMA отсутствуют спектральные линии, пригодные для раздельного ко-

личественного анализа двойных связей акрилатных и метакрилатных групп в ходе сополимеризации. При замене MMA на d-MMA такие спектральные линии появляются: частоты деформационных колебаний водорода при двойной связи в акрилате (810 cm^{-1}) и метакрилате (747 cm^{-1}) четко дифференцированы. Частоты валентных колебаний двойных связей 1638 cm^{-1} (акрилат) и 1592 cm^{-1} (d-MMA) тоже дифференцированы в достаточной степени, но при этом спектр в области 1638 cm^{-1} имеет усложненную форму (расщепление). Поэтому для раздельного количественного анализа акрильных и метакрильных двойных связей в ходе сополимеризации в основном использовали частоты 810 и 747 cm^{-1} . Специальными опытами по сополимеризации MMA с d-MMA было показано, что влияние изотопного эффекта в случае d-MMA при сополимеризации пренебрежимо мало: раздельно измеренные кинетические кривые для MMA и d-MMA практически совпадают; измерения проводили на частотах 1638 cm^{-1} (MMA) и 1592 cm^{-1} (d-MMA), соответствующих валентным колебаниям связей $\text{C}=\text{C}$ [5].

Набухание и экстракцию образцов сополимеров с конверсией C , варьировавшейся в интервале $0.2 \leq C \leq 0.95$, осуществляли в аппарате Сокслета в двух растворителях: плохом (ацетон) и хорошем (бензол). Образцы имели цилиндрическую форму диаметром 1 и длиной 10 мм. Время экстракции 10 ч. Весовым методом замеряли степень набухания, $Q = m'/m_0'$ и степень экстракции $\Delta m = (m_0 - m_0')/m_0$, где m_0 – масса образца до экстракции, m_0' – масса сухого образца после экстракции, m' – масса набухшего образца в момент извлечения из аппарата Сокслета.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кинетическая калориметрия

Типичные кинетические кривые, полученные калориметрическим методом, приведены на рис. 1 в координатах конверсия C –время и в координатах приведенная скорость полимеризации $w/[M]$ –кон-

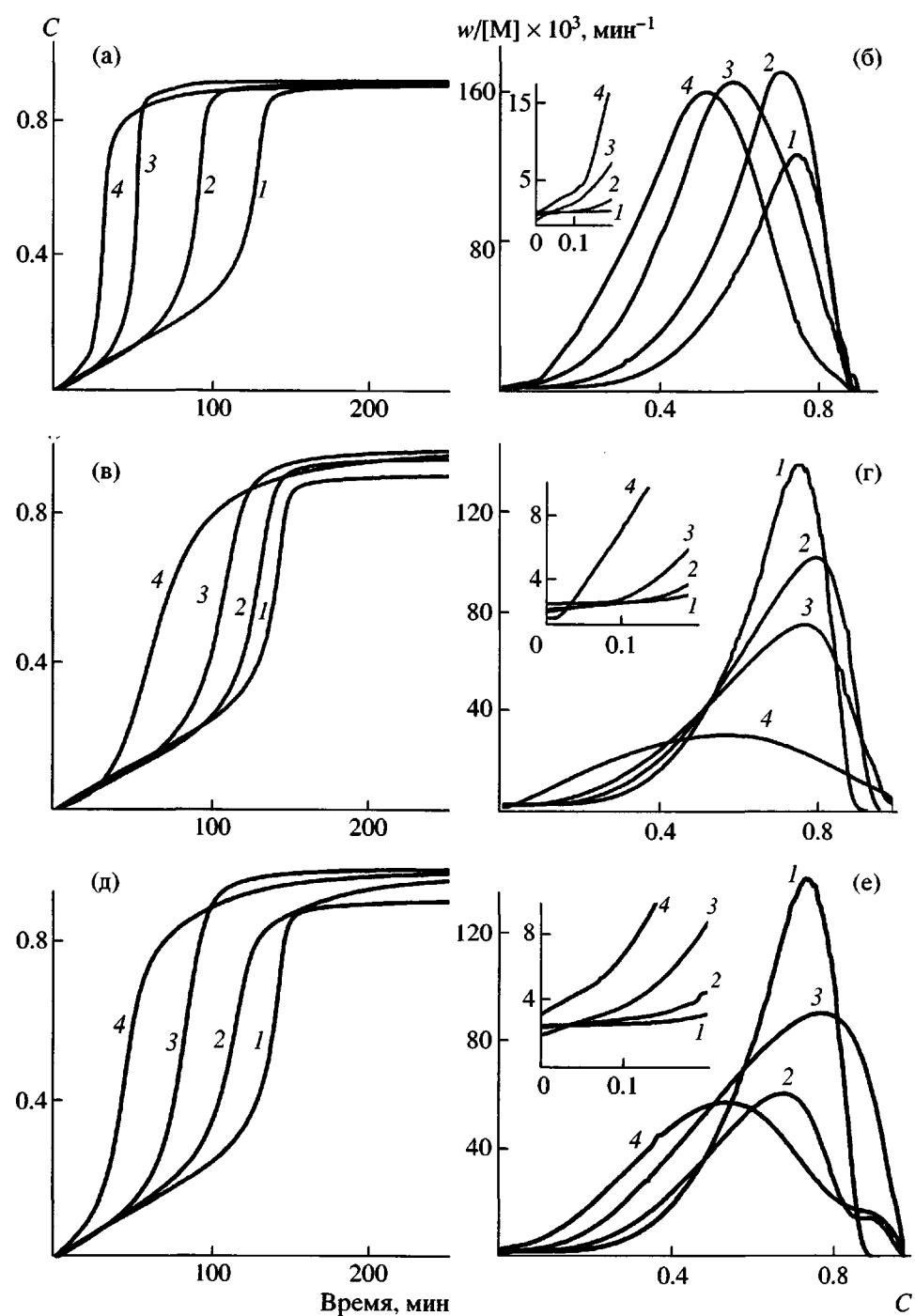


Рис. 1. Кинетика сополимеризации MMA с олигоакрилатом II (а, б), I (в, г) и III (д, е) при различном содержании олигомера. $T = 333$ К, $[ДАК] = 2 \times 10^{-2}$ моль/л. $[\Pi] = 0$ (1), 9.5 (2), 22 (3), 49 мас. % (4); $[\Pi] = 0$ (1), 11.4 (2), 19.2 (3), 49.7 мас. % (4); $[\Pi] = 0$ (1), 19.3 (2), 33.7 (3), 44.6 мас. % (4). На вставках рис. 1б, 1г и 1е приведены начальные участки кривых $w/[M] = f(C)$ в большем масштабе.

версия, где $[M]$ – текущая концентрация двойных связей в сополимеризационной системе. Несмотря на возможные искажения формы кинетических кривых, связанные с различием величин r_1 и r_2 и изменением состава смеси $M_1 + M_2$, в ходе превращения, по данным рис. 1, можно сделать впол-

не определенные выводы (особенно если принять во внимание литературные значения [4] $r_1 = 2$, $r_2 = 0.5$ и выбранный в экспериментах состав смеси $[M_1]/[M_2] \gg 1$, обеспечивающие минимальные искажения за счет использования аддитивной схемы). Из рис. 1а, 1в, 1д следует, что независимо от

состава исходной смеси $M_1 + M_2$ сополимеризация протекает до больших конверсий ($C > 0.9$), практически не отличимых от предельно достижимой при данных условиях ($T = 333$ К, скорость инициирования $w_i = 2 \times 10^{-7}$ моль/л с) конверсии C_{lim} MMA. Поэтому можно полагать, что сетчатая структура, возникающая при сшивании полиметакрилатных цепей диакрилатами, не сдвигает температуру стеклования T_c полимер-мономерной смеси $P + M$ в сторону более высоких температур.

Известно, что причиной существования $C_{lim} < 1$ в случае полимеризации MMA является стеклование $P + M$ при данной температуре ($T_{pol} = 333$ К), замораживающее подвижность M и препятствующее росту полимерных цепей $R + M \xrightarrow{k_p} R$ (замораживание подвижности радикалов-носителей цепи R происходит еще раньше, при $C \ll C_{lim}$). Иными словами, смесь $P + M$ в момент остановки полимеризационного процесса ($C \rightarrow C_{lim}$), содержащая $(1 - C_{lim})[M]_0$ ($[M]_0$ – исходная концентрация мономера) остаточного мономера, имеет температуру стеклования $T_c = T_{pol} = 333$ К. Можно было бы ожидать, что сшивание полимерных цепей при сополимеризации с олигомерами I–III приведет к дополнительному замораживанию молекулярной подвижности и соответственно к снижению величины C_{lim} . Однако это не происходит, что является примечательным фактом, поскольку в других случаях, когда вместо олигомеров I–III использовали диметакрилаты диэтилен- и триэтиленгликоля, величина C_{lim} заметно уменьшалась. Причина такого отличия либо в повышенной гибкости молекул соединений I–III, либо же в особенностях формирования сетчатой структуры, связанной с $r_1 > 1$ и $r_2 < 1$ ($r_1 = 2$, $r_2 = 0.5$ [4]), по сравнению с $r_1 = r_2 = 1$, имеющему место в случае использования диметакрилатов диэтилен- и триэтиленгликоля. Особенности состоят в том, что при малых C сополимер обогащен звеньями MMA (и поэтому сшит слабо), а затем с повышением C степень сшивания увеличивается. Густо-сшитый сополимер, образующийся лишь при высоких C , очевидно, окажется диспергированным в слабо сшитой матрице и не будет существенно влиять на T_c , отражающую T_c матрицы. Следует отметить, что в случае олигомера II, и особенно олигомера III, добавка диакрилата приводит к заметному росту C_{lim} (рис. 1в, 1д).

Другой вывод касается влияния добавок I–III на начало стадии автоускорения (гель-эффект). В этом случае влияние степени сшивания проявляется очень резко: происходит закономерный сдвиг конверсии, при которой наступает гель-эффект, в сторону меньших величин с увеличением добавки I–III (рис. 1). Эта закономерность достаточно тривиальна, так как автоускорение связано с замораживанием трансляционной подвижности растущих цепей R , приводящим к уменьшению скорости квадратичного обрыва $R + R \xrightarrow{k_o} P$ и соответственно к росту $w/[M]$. Видно (рис. 1б, 1г и 1е), что максимум $w/[M]$ сдвигается в сторону меньших C с повышением содержания диакрилатов в исходной смеси. Величина $(w/[M])_{max}$ при этом ведет себя различно в реакциях с участием олигомеров I–III: в случае олигомера II она практически постоянна и равна $(w/[M])_{max}$ для гомополимеризации MMA. В случае же соединений I и III $(w/[M])_{max}$ существенно ниже и падает с ростом содержания диакрилата в исходной смеси. Возможно, что это артефакт, связанный с наличием в олигомерах I и III ингибирующих примесей. Действительно, начальные скорости сополимеризации $(w/[M])_{C \rightarrow 0}$ для соединений I и III несколько меньше, чем в случае гомополимеризации MMA (для олигомера II они практически совпадают). С повышением C разница $w/[M]$ возрастает в полном соответствии с наличием слабого ингибитора, относительная эффективность которого многократно увеличивается на глубоких стадиях превращения (из-за более чем тысячекратного уменьшения диффузионно-контролируемой константы скорости квадратичного обрыва цепей k_o).

ИК-спектроскопия

Кинетические результаты раздельного определения скоростей ($v = dC/dt$) расходования каждого из сомономеров M_1 и M_2 в процессе сополимеризации d-MMA (M_1) с диакрилатами I и III (M_2) представлены на рис. 2 и 3. Видно, что при всех выбранных для исследования составах исходной смеси $[M_1]_0/[M_2]_0 = 0.58–4.47$ скорость превращения d-MMA выше, чем олигомеров I и III на протяжении всего сополимеризационного процесса или в ограниченном интервале конверсий. Обращает на себя внимание тенденция к резкому увеличению скорости сополимеризации $dC_1/dt + dC_2/dt = v$ при уменьшении содержания MMA в

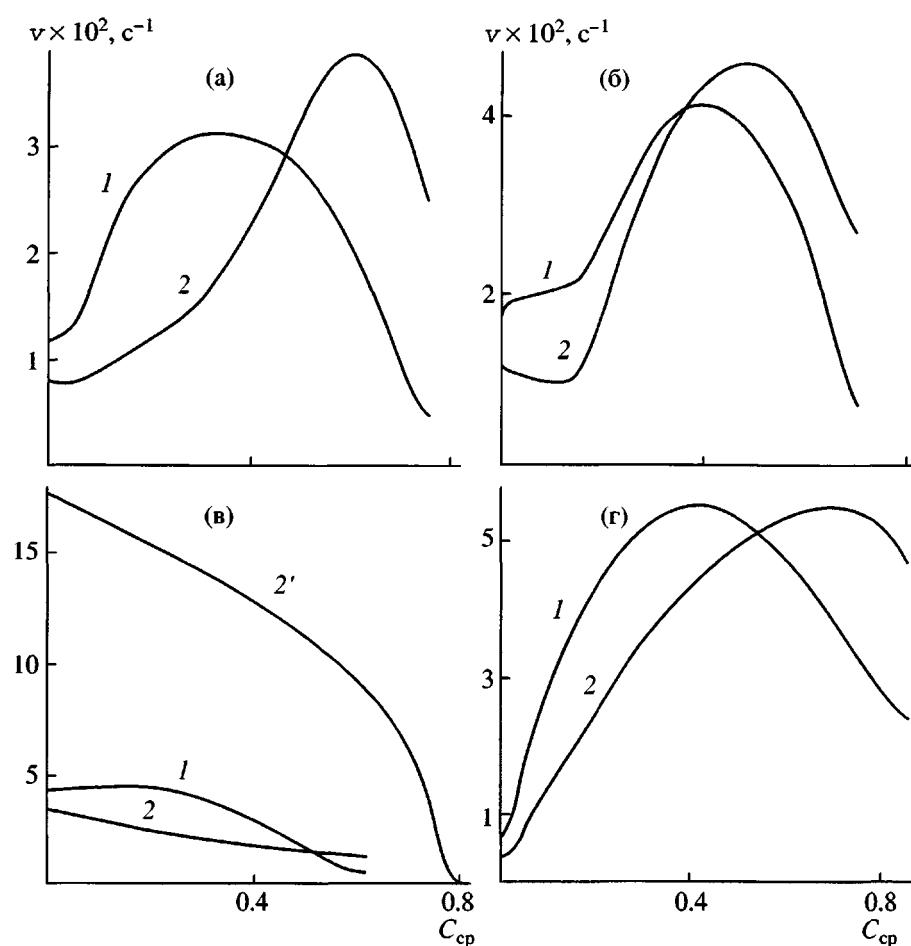


Рис. 2. Кинетика расходования компонентов $M_1 = d\text{-MMA}$ (1) и $M_2 = I$ (2) в интервале конверсий $0 < C_{cp} \leq 0.8$ ($C_{cp} = (C_1[M_1]_0 + C_2[M_2]_0)/([M_1]_0 + [M_2]_0)$ при составе исходной смеси $[M_1]_0 : [M_2]_0 = 1.75$ (а), 1.5 (б), 0.58 (в) и 1.5 (г) (для кинетических измерений использованы другие частоты: 1638 и 1592 cm^{-1}). $T = 293\text{ K}$. Фотосополимеризация в присутствии 0.5 мас. % 2,2'-диметокси-2-фенилацетофенона (УФ-лампа ДРТ-400). В случаях а–в частоты 810 и 747 cm^{-1} . Кривая 2' – гомополимеризация олигоакрилата I в тех же условиях.

исходной смеси (рис. 2в). При $[M_1]_0 = 0$ наблюдается скачкообразное, более чем двукратное увеличение v по сравнению с v в присутствии 7 мас. % MMA (что примерно соответствует 0.07 объемного разбавления). Очевидно, что такое малое разбавление высоковязкой реакционной системы $M_1 + M_2$ низковязким компонентом M_1 не может обеспечить столь высокие масштабы уменьшения v из-за возрастания диффузионно-контролируемой константы скорости квадратичного обрыва цепи k_o . Это дает основание полагать, что аномально высокая реакционная способность олигомера I при гомополимеризации связана со способностью данного олигомера (обладающего высоким уровнем межмолекулярного взаимодействия) к образованию ассоциатов, аналогично яв-

лению, ранее наблюдавшемуся нами в случае высших алкилакрилатов [6].

На рис. 4 и 5 приведены результаты, касающиеся эволюции (в ходе сополимеризации) состава реакционной смеси, $[M_1] : [M_2]$ и состава сополимера, m_1/m_2 (мольное соотношение звеньев M_1 и M_2), мгновенного ($m_1/m_2)_c = ([M_1]_0 dC_1/dt)/([M_2]_0 dC_2/dt)$ и среднего (интегрального) ($m_1/m_2)_\Sigma = C_1[M_1]_0/C_2[M_2]_0$.

Для анализа этих данных воспользуемся простейшей схемой сополимеризации, на которой базируются расчеты всех известных величин r_1 и r_2 , фигурирующих в справочной литературе.



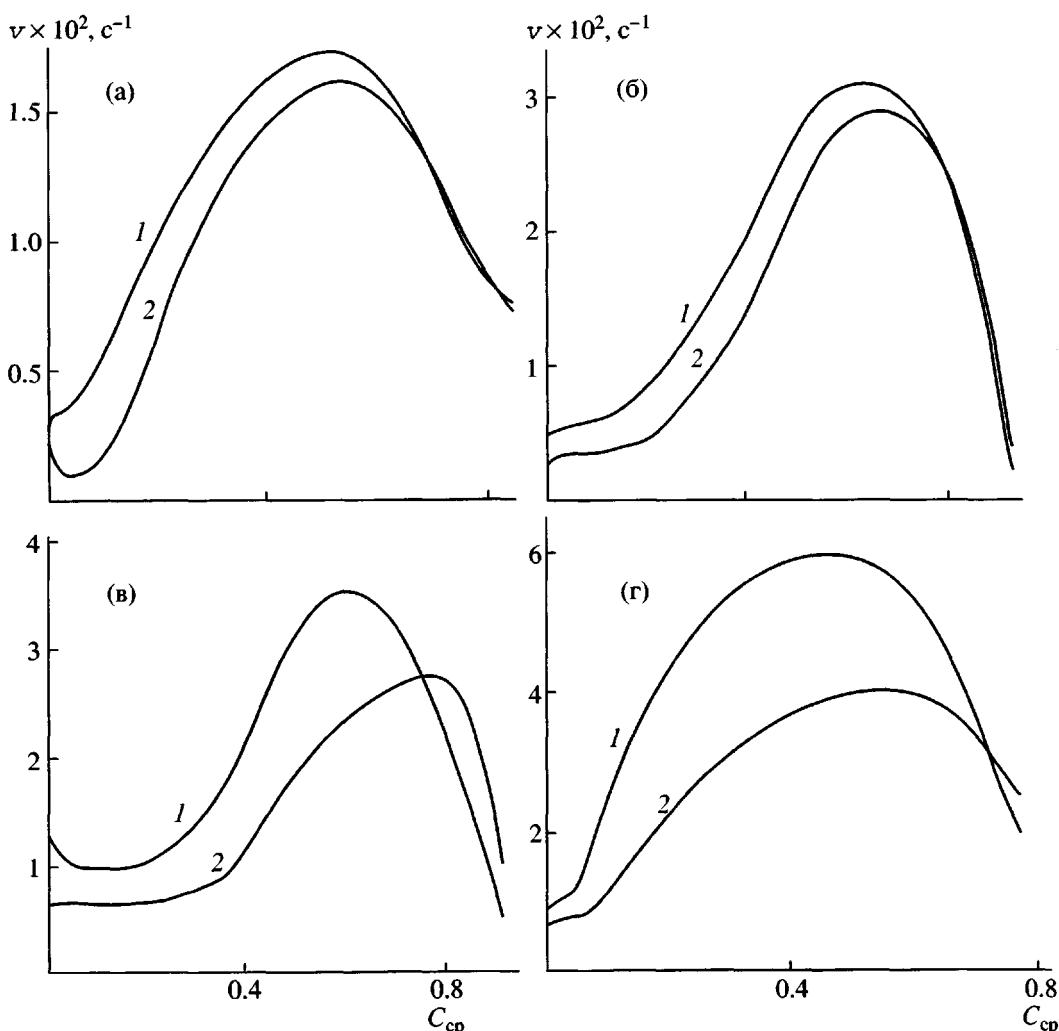
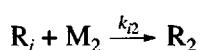
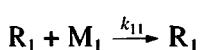


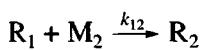
Рис. 3. Кинетика расхода сомономеров $M_1 = d\text{-MMA}$ (1) и $M_2 = \text{III}$ (2) при составе мономерной смеси $[M_1]_0 : [M_2]_0 = 4.47$ (а), 3.73 (б), 3.28 (в) и 1.5 (г) в ходе фотосополимеризации в присутствии инициатора 2,2-диметокси-2-фенилацетоферона (0.6–0.8 мас. %), $T = 293$ К. Для контроля кинетики сополимеризации использованы частоты 810 и 747 см^{-1} .



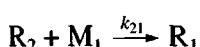
Здесь I – инициатор, P – полимер.



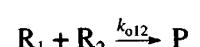
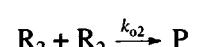
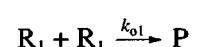
В стационарном приближении при условии, что сополимерные цепи достаточно длинные, имеем



$$\frac{[M_1]_0 dC_1/dt}{[M_2]_0 dC_2/dt} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \left(r_1 \frac{[M_1]}{[M_2]} + 1 \right) / \left(r_2 + \frac{[M_1]}{[M_2]} \right), \quad (1)$$



или подставляя $v_1 = dC_1/dt$, $v_2 = dC_2/dt$ и обозначая $[M_1]/[M_2] \equiv \alpha$ и $[M_1]_0/[M_2]_0 \equiv \alpha_0$, придем к выражению, более удобному для сопоставления с данными рис. 2–5:



$$v_1/v_2 = \alpha/\alpha_0 \frac{r_1 \alpha + 1}{r_2 + \alpha} \quad (2)$$

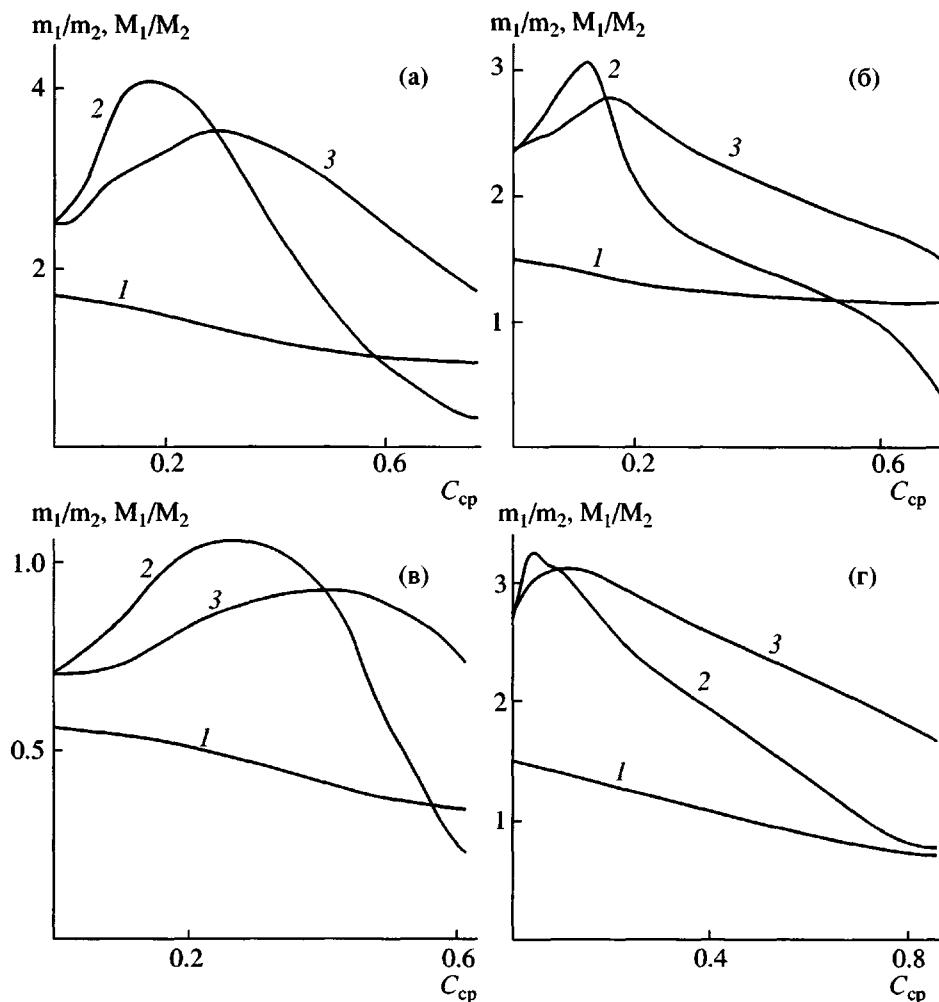


Рис. 4. Эволюция состава мономерной смеси $[M_1] : [M_2]$ (1), мгновенного m_1/m_2 (2) и интегрального $(m_1/m_2)_\Sigma$ (3) составов сополимера в ходе фотосополимеризации при 293 К, фотоинициатор 2,2-диметокси-2-фенилацетоферона. Условия сополимеризации и обозначения те же, что и на рис. 2. $m_1/m_2 = ([M_1]_0 dC_1/dt)/([M_2]_0 dC_2/dt)$, $(m_1/m_2)_\Sigma = C_1[M_1]_0/C_2[M_2]_0$. Конверсия $C_i = ([M_i]_0 - [M_i])/[M_i]_0$, где $[M_i]_0$ и $[M_i]$ – начальная и текущая концентрации i -го сомономера.

В линеаризованной форме, удобной для расчета r_1 и r_2 , выражение (2) может быть записано как

$$Y_c = r_1 - r_2 X_c, \quad (3)$$

где текущие значения X_c и Y_c на любой стадии превращения (при любом значении C_{cp} , обозначенном индексом “ c ”) легко рассчитываются из данных рис. 4 и 5: $X_c = (m_1/m_2)_c (M_2/M_1)_c^2$, $Y_c = (m_1/m_2)_c (M_2/M_1)_c - (M_2/M_1)_c$.

Интегрируя выражение (2) в области малых конверсий, когда α можно полагать постоянной и равной α_0 , получим

$$(m_1/m_2)_\Sigma \cong \frac{r_1 \alpha_0 + 1}{r_2 + \alpha_0} \alpha_0 \quad (4)$$

или

$$Y_c = r_1 - r_2 X_c, \quad (5)$$

где $X_c = (m_1/m_2)_\Sigma (M_2/M_1)_c^2$, $Y_c = (m_1/m_2)_\Sigma (M_2/M_1)_c - (M_2/M_1)_c$.

Использование соотношения (3) для определения r_1 и r_2 представляется наиболее предпочтительным, так как это можно сделать по данным единственного эксперимента, выбрав любой состав исходной смеси α_0 . Однако необходимо, чтобы величины r_1 и r_2 не изменялись с конверсией. Попытка построить линейную зависимость (3) по данным рис. 2–5 привела к кривым сложной формы. Лишь отдельные участки этих кривых, в некоторых случаях достаточно протяженные (в ин-

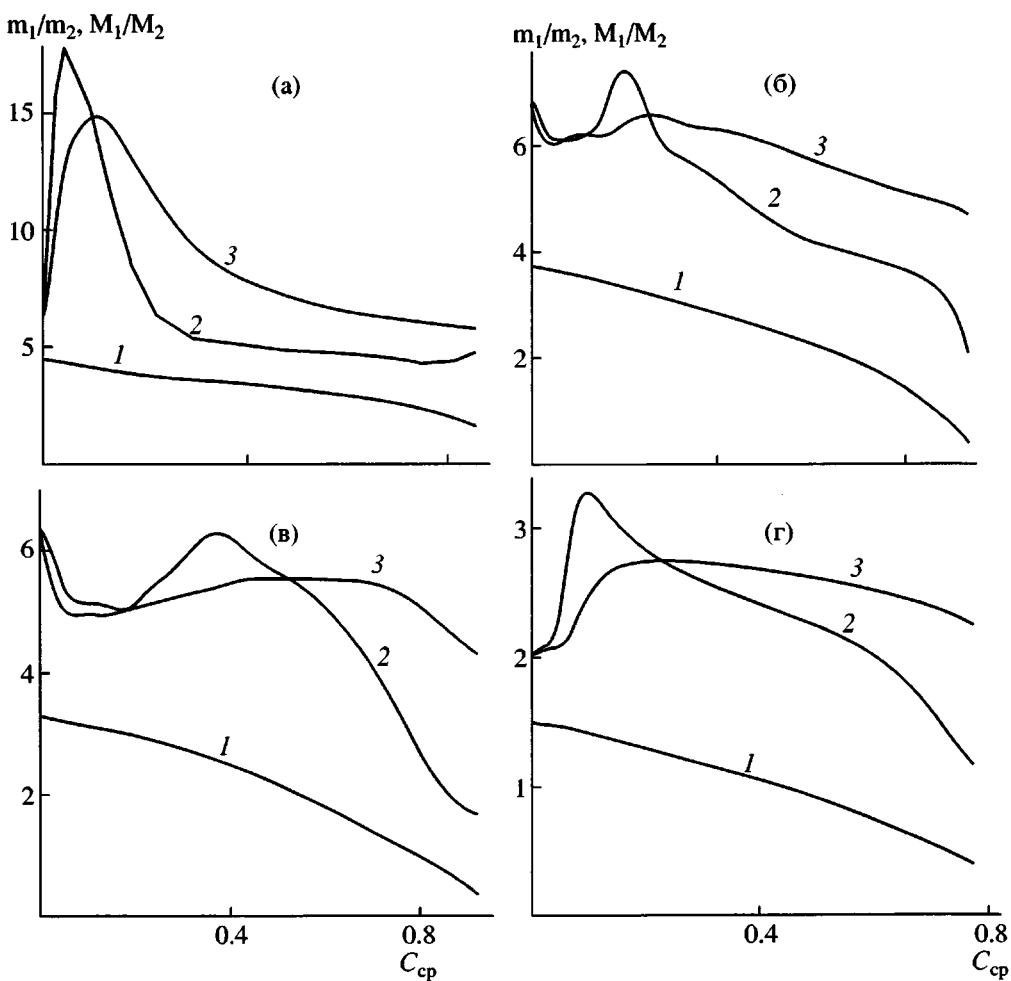


Рис. 5. Эволюция состава реакционной смеси (1), мгновенного (2) и среднего (3) составов сополимера в ходе сополимеризации. Условия сополимеризации и обозначения те же, что и на рис. 3.

тервале C_{cp} до нескольких десятков процентов), имели линейные участки с отсечением $r_1 = 1.5-2.5$ и наклоном $r_2 = 0.2-0.8$. Литературные значения $r_1 = 2 \pm 0.5$ и $r_2 = 0.5 \pm 0.2$ [4] для пары M_1 (ММА), M_2 (метилакрилат) усреднены по нескольким источникам с отбрасыванием как возможно ошибочного результата $r_1 = 0.3$; $r_2 = 1.5$, приведенного в работе [7]. Сложный характер зависимостей $Y = f(X)$ указывает на то, что величины r_1 и r_2 в данном случае не сохраняются постоянными в ходе всего сополимеризационного процесса.

Как правило, для расчетов r_1 и r_2 пользуются соотношением (4). Эксперимент при этом прерывается на стадии $C \approx 0.1$, сополимер выделяется и анализируется его состав. Затем экспериментально определенная величина $(m_1/m_2)_\Sigma$ и исходное значение α_0 подставляются в уравнение (4), процедура повторяется с другим составом исходной

смеси α_0 , и записывается система двух уравнений с двумя неизвестными r_1 и r_2 (очевидно, что для надежности не следует ограничиваться лишь двумя вариантами α_0). Используя эту процедуру применительно к данным рис. 4 и 5 (для каждой исходной смеси состава α_0 выбирались значения $(m_1/m_2)_\Sigma$ при $C_{cp} = 0.1-0.15$), мы нашли величины r_1 и r_2 , также очень близкие к литературным ($r_1 = 1.8-2.4$ и $r_2 = 0.3-0.6$). Иными словами, если бы мы действовали только в рамках общепринятой методики определения r_1 и r_2 , то получили бы значения, согласующиеся с данными справочников. Действуя же в рамках методики, позволяющей следить за составом сополимера непрерывно в течение всего процесса, мы обнаруживаем непостоянство значений r_1 и r_2 в ходе полимеризационного процесса, что дезавуирует доверие к справочным величинам r_1 и r_2 как инструменту макромолекулярного дизайна. Вместе с пробле-

Таблица 1. Диффузионно-сорбционные свойства сополимеров MMA с диакрилатами ($T = 293$ К, продолжительность экстракции 10 ч)

Состав исходной смеси		Конверсия C_{ϕ}	Набухание, мас. %	
MMA, мас. %	I или II, мас. %		ацетон	бензол
90.5	9.5 (II)	0.94	5.5	17*
78	22 (II)	0.93	6.8	14.4*
51	49 (II)	0.91	6.3	19.5
50	50 (I)	0.98	3.0	18.5

* Цилиндрические образцы (диаметр ~1 и высота 10 мм) разрушились до мелкодисперсного состояния.

мой достоверности параметра ϕ и дискуссий о роли предпоследнего звена и т.д. [8–10] результаты, представленные на рис. 4 и 5, позволяют усомниться в практической значимости усилий, затрачиваемых на определение r_1 и r_2 .

Нам представляется, что применительно к проблеме макромолекулярного дизайна сополимеров (и особенно сшитых, сетчатых сополимеров) данные типа представленных на указанных рисунках являются наиболее полезными и информативными.

Следовательно, если действовать соответственно традиционным подходам, то полученные нами результаты при малых конверсиях ($C \rightarrow 0$ и $C \approx 0.1$) хорошо согласуются с известными величинами r_1 (метакрилат), r_2 (акрилат). Однако данные рис. 2–5 убедительно указывают на то, что использовать величины констант сополимеризации при химическом конструировании макромолекулярных структур можно только в том случае, если они действительно являются константами. В противном случае требуется информация типа представленной на рис. 2–5. Следует иметь в виду, что практически все r_1 и r_2 , фигурирующие в литературных источниках, не апробированы как константы, действительно сохраняющие постоянное значение в ходе сополимеризации. А во многих случаях имеются сведения (зависимость параметра ϕ от состава исходной смеси и т.д.), косвенно свидетельствующие как раз об обратном.

Экстракция и набухание

С целью дублирования (в интересах надежности) данных, полученных методами ИК-спектроскопии и калориметрии, была предпринята по-

пытка определения состава сополимера на различных стадиях превращения элементным анализом предварительно экстрагированных в аппарате Сокслета и высушенных образцов сополимеров. В качестве экстрагентов использовали плохой растворитель (ацетон) и хороший (бензол).

В случае образцов с $C_{\phi} < 0.5$ наблюдалось их разрушение, имели место потери и такая низкая воспроизводимость результатов, что их дальнейший анализ оказался нецелесообразным.

В случае образцов с высокой конверсией набухание в ацетоне вне зависимости от состава сополимера составляло 5.5–6.8 мас. % для сополимеров MMA + II и ~3 мас. % для сополимеров MMA + I. В бензole набухание возросло до 14.5–19.5 мас. % для всех образцов. Образцы с содержанием сшивающих агентов I и II менее 30 мас. % разрушались. Выход продуктов экстракции в обоих случаях был равен нулю в пределах погрешности эксперимента.

Разрушение образцов при относительно малых набуханиях представляется достаточно интересным фактом в аспекте понимания их структурно-физических особенностей. Несколько примеров такого типа приведены в табл. 1, из которой видно, что набухание в данном случае не отражает степень сшивания сополимера, а разрушение, возможно, связано с высокой степенью микронеоднородности сетчатой структуры.

Физико-механические свойства сополимеров

В табл. 2–4 приведены результаты физико-механических измерений для сополимеров MMA + I и MMA + II различного состава. На рис. 6 показана типичная деформационная кривая, по которой определяются характеристические параметры, представленные в таблицах. Видно, что при определенном напряжении σ_c начинается релаксационный переход, переводящий материал из стеклообразного состояния с модулем упругости E_1 в новое состояние (очевидно, вынужденно-эластическое), характеризующееся значительно меньшим значением модуля упругости $E_2 \ll E_1$. Величина E_1 отражает вклад в свойства двух сеток, физической и химической ($v_{\phi} + v_x$). Поскольку релаксационный переход при $\sigma > \sigma_c$ осуществляется путем разрушения узлов физической сетки (а точнее из-за

уменьшения времени жизни физических узлов по известному закону $\tau = \tau_0 \exp[(E - \gamma\sigma)/RT]$, величина E_2 отражает вклад химической сетки в значительно большей степени, чем E_1 .

Для стеклообразных густосетчатых полимеров установлено [11], что величина σ_c с высокой степенью точности совпадает с прочностью при растяжении.

Из табл. 2–4 следует, что величина E_2 не коррелирует с номинальным значением v_x , определяемым концентрацией сеткообразующего олигомера диакрилата. Это обозначает, что эффективное значение объемной концентрации узлов стабильной сетки $v_{\text{эфф}}$, связанной с E_2 зависимостью $E = fv_{\text{эфф}}RT$ (где численный множитель $f = 1-10$), включает не только химические узлы, но также и достаточно стабильные физические узлы, сохранившиеся после релаксационного перехода. В случае ПММА такими стабильными физическими узлами служат кооперативные межмолекулярные взаимодействия между комплементарными участками цепей, состоящими из n -звенных *изо-* и *синдио*-регулярных последовательностей с $n = 2-4$ (аддукты, образуемые за счет присоединения таких *изо*-блоков к *синдио*-блокам, в зарубежной литературе называют стереокомплексами). Видно, что добавка сеткообразователя может даже уменьшить величину $v_{\text{эфф}}$ (табл. 4), по-видимому, за счет разрыхления молекулярной упаковки материала.

Исключительно интересными представляются результаты табл. 2: резкое возрастание E_1 при добавлении 10% соединения II (ср. с гомо-ПММА и гомополимером II) и E_2 при добавлении 20–50% соединения II. γ -Облучение “недеструктуриющей” дозой (так называемый “радиационный” отжиг) привело к некоторым количественным изменениям, однако качественно эффект 10%-ной добавки олигомера II остался прежним (пределы “недеструктуриющей” дозы, до 3–4 Мрад, нами были установлены ранее на ПММА путем измерения MMP до и после облучения).

Поскольку ранее [12, 13] обнаружено существенное различие действия инициаторов пероксидного и азодинитрильного типов на глубоких стадиях трехмерной полимеризации (у последних эффективность инициирования падает более чем в 100 раз, а у пероксидных меньше, чем в 10 раз), в качестве инициатора был использован также и

Таблица 2. Физико-механические свойства сополимеров MMA с диакрилатом II ([пероксид бензоила] = 0.04 моль/л, $T = 313-398$ К) и дополнительно облученных при 293 К γ -радиацией ^{60}Co (доза 2.3 Мрад, мощность дозы 0.2 Мрад/ч)

[II], мас. %	E_1 , МПа	E_2 , МПа	σ_c , МПа
0	1997/2177	78/96	77/63
10	2684/2427	90/98	80/70
20	2408/2190	120/91	70/69
50	2395/2173	172/154	78/65
100	2014/2210	112/149	80/68

Примечание. Здесь и в табл. 3 и 4 в числителе – исходные образцы, в знаменателе – дополнительно облученные.

Таблица 3. Физико-механические свойства сополимеров MMA с диакрилатом II ([ДАК] = 0.02 моль/л, $T = 333-398$ К) и дополнительно облученных при 293 К γ -радиацией ^{60}Co (доза 2.3 Мрад, мощность дозы 0.2 Мрад/ч)

[II], мас. %	E_1 , МПа	E_2 , МПа	σ_c , МПа
0	2341/2458	103/90	63/62
9.5	2358/2307	102/98	69/65
22	2406/2381	92/75	70/60
48.7	2322/2456	37/75	68/62
100	2014/22540	112/1521	80/692

Таблица 4. Физико-механические свойства сополимеров MMA с диакрилатом I ([ДАК] = 0.02 моль/л, $T = 333-398$ К) и дополнительно облученных при 293 К γ -радиацией ^{60}Co (доза 2.3 Мрад, мощность дозы 0.2 Мрад/ч)

[I], мас. %	E_1 , МПа	E_2 , МПа	σ_c , МПа
0	2341/2458	103/90	63/62
9.5	2142/2203	66/57	61/65
18.2	1887/1817	50/42	54/50
50	37/63	25/31	1.7/0.9

ДАК (табл. 3). Результаты количественно отличаются от данных табл. 2, но опять просматривается нетривиальное влияние добавок 9.5–22 мас. % соединения II на E_1 .

Таблица 4 содержит данные по физико-механическим свойствам сополимеров MMA с диакрилатом I, свидетельствующие о падении величин E_1 и E_2 с ростом содержания I, переходящем при

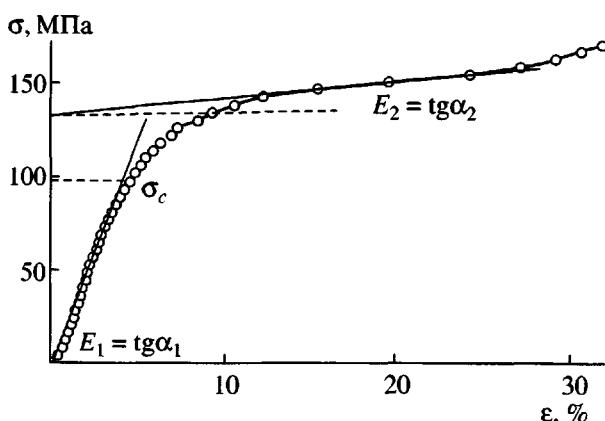


Рис. 6. Типичная деформационная кривая при одноосном сжатии. $T = 293$ К, скорость деформации $\dot{\epsilon} = 10^{-4}$ с⁻¹. Цилиндрические образцы диаметром 3 и высотой 4.5 мм, масса образца ~0.1 г.

$[I] \geq 50$ мас. % к особенно резкому уменьшению E_1 . Величина E_2 при этом падает значительно меньше, что в очередной раз свидетельствует о большом вкладе физической сетки в упругие свойства густосетчатых структур. С повышением содержания соединения I в сополимере объемная концентрация узлов химической сетки v_x возрастает, а величины E_1 и в меньшей степени E_2 падают. Поскольку $E = f v_{\text{эф}} RT$, следует полагать, что в величину $v_{\text{эф}} = v_x + v_{\phi}$ слагаемое v_{ϕ} вносит очень весомый вклад в стеклообразном состоянии, так что $E_1 = f(v_x + v_{\phi})RT$ и $v_{\phi} \gg v_x$. Этот вклад существенно уменьшается в вынужденно эластическом состоянии, поэтому $E_2 = f(v_x + v'_{\phi})RT$ и $v_{\phi} \gg v'_{\phi}$, а разность $v_{\phi} - v'_{\phi}$ – суть количественная характеристика перехода из одного состояния в другое. Ее можно оценить по разности модулей E_1 и E_2 в предположении, что величина f не зависит от состояния материала, как $v_{\phi} - v'_{\phi} = (E_1 - E_2)/fRT$. Сильное падение величины $v_{\text{эф}}$ с ростом концентрации I и соответственно величины v_{ϕ} обозначает, что образование химических узлов в определенных условиях может препятствовать образованию физических узлов, вероятно, из-за стерических ограничений. Это не является общим правилом, поскольку известны [14] многочисленные данные, когда образование химических узлов, наоборот, увеличивает $v_{\text{эф}}$ из-за стабилизации слишком коротковивущих физических узлов, время жизни которых в нестабилизированном состоянии меньше времени наблюдения.

В заключение следует отметить, что влияние состава сополимера на физико-механические свойства нетривиально (в аддитивном плане) и не-предсказуемо, как и эволюция состава сополимера в ходе сополимеризации. Очевидно, что эта нетривиальность связана со спецификой механизма формирования густосетчатых макромолекулярных структур в радикально-цепных процессах [1, 12, 13]. Однако конкретизировать эту связь в виде закономерностей, пригодных для прогнозирования, пока не удалось. Поэтому макромолекулярный дизайн таких систем вынужденно базируется на эмпирических данных. При этом возникает проблема минимизации массива необходимых исходных данных. Нам представляется, что предельно минимизированная программа получения таких данных должна включать кинетические исследования (позволяющие судить как о брутто-превращении, так и о раздельном превращении каждого из сомономеров) и физико-механические, в варианте, представленном в настоящей работе.

Выражаем благодарность Л.М. Богдановой, Б.А. Розенбергу и Е.В. Стовбун за предоставленные для исследований диакрилаты.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рощупкин В.П., Курмаз С.В. // Успехи химии. 2004. Т. 73. № 1. С. 305.
2. Королев Г.В., Махонина Л.И. // Высокомолек. соед. А. 1968. Т. 10. № 2. С. 245.
3. Карапетян З.А., Смирнов Б.Р. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 10. С. 2102.
4. Липатов Ю.С., Несторов А.Е., Гриценко Т.М., Веселовский Р.А. Справочник по химии полимеров. Киев: Наукова думка, 1971.
5. Курмаз С.В., Тарасов В.П., Березин М.П., Рощупкин В.П. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 10. С. 1673.
6. Королев Г.В., Перепелицина Е.О. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 5. С 774.
7. Сополимеризация / Под ред. Хэма Д. М.: Химия, 1971.
8. Ham G.E. // J. Polym. Sci. 1960. V. 445. P. 177.
9. Meyer V.E., Lowry G.G. // J. Polym. Sci. A. 1965. V. 3. P. 2843.
10. North A.M. // Polymer. 1963. V. 4. P. 134.

11. Moloney A.C., Kausch H.H., Stieger H.R. // *J. Mater. Sci.* 1983. V. 18. № 1. P. 208.
12. Королев Г.В. // Успехи химии. 2003. Т. 72. № 3. С. 222.
13. Korolev G.V., Bubnova M.L. // e-Polymers. 2002. № 30. P. 1.
14. Kraus Y. // *J. Appl. Polym. Sci.* 1963. V. 7. № 4. P. 1257.

Copolymerization of Methyl Methacrylate with Diacrylate Oligomers

G. V. Korolev, A. A. Baturina, M. P. Berezin, and S. V. Kurmaz

*Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
pr. Semenova 1, Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia*

Abstract—The kinetics of free-radical copolymerization of MMA (M_1) with diacrylates (M_2) was studied by calorimetry and IR spectroscopy. In the latter case, a fully deuterated MMA was used, which allowed the kinetics of consumption of M_1 and M_2 in copolymerization to be monitored separately. As the content of M_2 in the starting mixture $M_1 + M_2$ increased, conversion corresponding to the onset of autoacceleration (the gel effect) and conversion corresponding to the highest rate of copolymerization decreased. Based on the kinetic data on the separate consumption of M_1 and M_2 , evolutions in the current composition of the reaction mixture and in the copolymer composition (instantaneous and integral) with time were determined. It was shown that the reactivity ratios r_1 and r_2 change in the course of copolymerization beginning from conversions close to zero. The experimental results of this work provide evidence that the kinetic data on the separate consumption of M_1 and M_2 , rather than the values of r_1 and r_2 available from the reference literature, offer the most reliable basis for the macromolecular design of copolymers (especially, crosslinked copolymers).