

УДК 541.64:547.379

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ДИВИНИЛСУЛЬФОНА¹

© 2005 г. А. И. Большаков, Д. П. Кирюхин, И. М. Баркалов

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

Поступила в редакцию 19.04.2004 г.

Принята в печать 13.01.2005 г.

Исследована низкотемпературная полимеризация дивинилсульфона в стеклющихся растворах в диметилформамиде и в ацетоне. Показано, что полимеризация эффективно протекает в вязкой переохлажденной жидкости. Содержание двух двойных связей в молекуле мономера приводит к образованию как разветвленного полимера, так и пространственно сшитых сетчатых структур. Определяющее влияние на процесс сшивания оказывают природа растворителя и исходная концентрация мономера.

Полимеризация мономеров при низких температурах в вязких переохлажденных растворах, образующихся при расстекловывании системы, изучена достаточно подробно [1–3]. Однако для мономеров, молекулы которых содержат две или более реакционноспособных связей, полимеризация в таких условиях изучена мало. Цель настоящей работы – исследование низкотемпературной полимеризации дивинилсульфона (ДВС) в стеклющихся при охлаждении растворах. Поскольку молекула ДВС содержит две двойные связи $-C=C-$, в ходе полимеризации можно ожидать образования сетчатых структур. В связи с этим представляет интерес влияние различных растворителей и условий проведения процесса на образование таких структур. В литературе отсутствуют данные о полимеризации указанного мономера.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ДВС очищали ректификацией на вакуумной установке с отбором средней фракции. Картина фазовых превращений исследуемых систем и кинетику полимеризации изучали методом кинетической калориметрии [4] с использованием специальных стеклянных калориметрических кювет. Образцы освобождали от кислорода на

вакуумной установке и для инициирования полимеризации облучали γ -лучами радиоактивного изотопа ^{60}Co на установке “Гамматок” при 77 К. Выход полимера по завершении процесса определяли гравиметрическим способом после удаления непрореагированного мономера в вакууме. Наблюдение полимера проводили в ДМФА в течение 24 ч при комнатной температуре. ИК-спектры регистрировали на спектрометре “Perkin-Elmer”. Образцы для регистрации спектров готовили в виде пленок на стекле NaCl.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как известно [1–3], полимеризация мономеров в области низких температур определяется фазовым состоянием исследуемой системы, поэтому первоначально был проведен фазовый анализ ДВС, полученного при быстром охлаждении (~15 град/с). Оказалось, что при охлаждении до 77 К часть ДВС переходит в стеклообразное состояние. На калориметрической кривой нагревания такого образца в области 180–200 К фиксируется экзотермический пик, связанный с переходом метастабильной аморфной фазы ДВС в кристаллическое состояние (рис. 1, кривая I). При дальнейшем нагревании наблюдается эндотермический пик плавления ДВС (теплота плавления, определенная из калориметрических измерений, составляет 16.3 кДж/моль). Характерное изменение теплоемкости при переходе вещества из твердого стеклообразного состояния в вязкую

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 04-03-97237 р2004 научноград_а).

E-mail: kir@icp.ac.ru (Кирюхин Дмитрий Павлович).

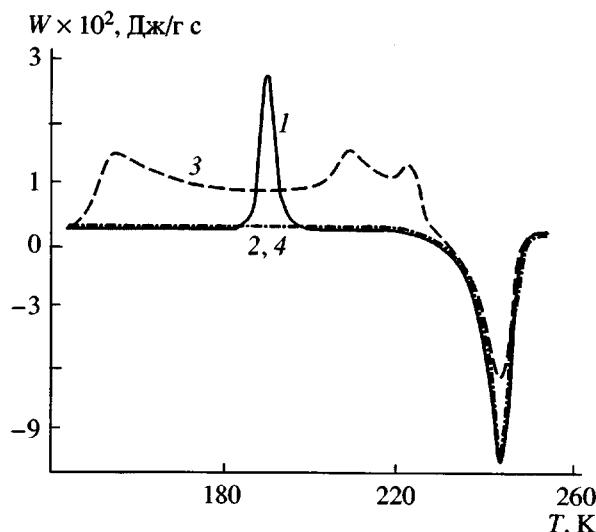


Рис. 1. Калориметрические кривые нагревания необлученных (1, 2) и γ -облученных (3, 4) образцов ДВС. Доза облучения при 77 К 50 кГр.

переохлажденную жидкость не регистрируется, видимо, из-за малого содержания аморфной фазы в исследуемой системе (оценка по экзотермическому пику кристаллизации дает величину ~12–15%).

Нагревание образца ДВС до 230 К и последующее его охлаждение до 77 К приводит к “отжигу” метастабильной фазы. На калориметрической кривой нагревания такого “отожженного” образца фиксируется только пик плавления ДВС (рис. 1, кривая 2).

При γ -облучении ДВС при 77 К происходит лишь накопление активных центров реакции. Полимеризация мономера протекает в ходе дальнейшего нагревания образцов в температурной области плавления мономера. При дозе предварительного облучения 50 кГр для полностью закристаллизованного ДВС выход полимера составляет всего 1.5%, поэтому калориметрические кривые для необлученного и облученного образцов практически совпадают (рис. 1, кривые 2 и 4). Невысокий выход полимера связан, по-видимому, с низкой молекулярной подвижностью мономера и активных центров полимеризации (радикалов) в кристаллической фазе. При плавлении системы резкое увеличение молекулярной подвижности не приводит к образованию длинных полимерных цепей из-за быстрой рекомбинации радикалов.

Понижение барьеров межмолекулярных взаимодействий при замене кристаллической фазы на переохлажденную жидкость вызывает повышение скорости полимеризации [1]. Действительно, для “неотожженных” образцов, содержащих ~15% метастабильной фазы, полимеризация в предварительно γ -облученном при 77 К дозой 50 кГр образце фиксируется в широком диапазоне температур (145–230 К) и протекает с существенно более высокой скоростью, чем в полностью кристаллическом образце (рис. 1, кривая 3). Выход полимера составляет 15%.

Поскольку образование полимера более эффективно происходит в метастабильной фазе, следовало ожидать, что проведение полимеризации в условиях вязкой переохлажденной жидкости, образующейся при расстекловывании растворов, приведет к более высоким скоростям превращения. Действительно, подвижность мономера в этих условиях значительно выше, чем в кристалле, а обрыв полимерных цепей затруднен [5].

Было проведено исследование низкотемпературной постполимеризации ДВС в растворах в ДМФА и в ацетоне. Оказалось, что указанные растворы при быстром охлаждении до 77 К полностью переходят в стеклообразное состояние для исходной концентрации ДВС в ацетоне более 20 мас. %, а в ДМФА – 1–98 мас. %. Это позволило изучить полимеризацию ДВС при расстекловывании систем для широкого диапазона исходных концентраций мономера в ацетоне и ДМФА.

На рис. 2 приведены калориметрические кривые нагревания необлученных и γ -облученных растворов ДВС в ДМФА для различной концентрации мономера. В процессе нагревания необлученного образца с концентрацией мономера 25 мас. % в области 130–140 К происходит расстекловывание системы (“ступенька” изменения теплоемкости), и система переходит в состояние вязкой переохлажденной жидкости. При 170–190 К наблюдается кристаллизация (экзотермический пик на калориметрической кривой) и далее плавление образца (рис. 2, кривая 1). Для концентрированных растворов расстекловывание смещается в область более высоких температур (~150 К – рис. 2, кривая 2).

При нагревании предварительно γ -облученных образцов после перехода системы в состояние вязкой переохлажденной жидкости при рас-

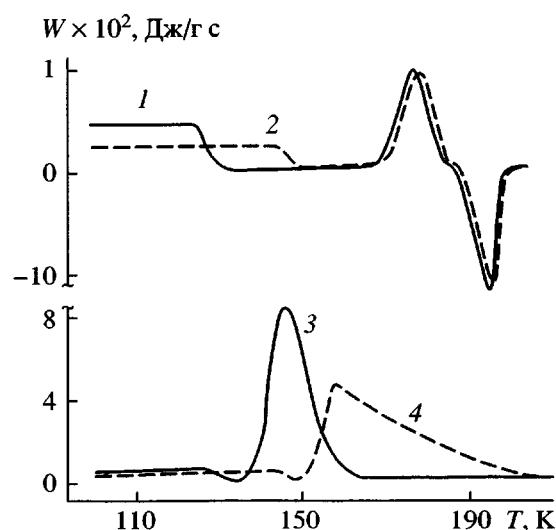


Рис. 2. Калориметрические кривые нагревания необлученных (1, 2) и γ -облученных (3, 4) растворов ДВС в ДМФА при концентрации ДВС 25 (1, 3) и 70 мас. % (2, 4). Доза облучения 15 кГр.

стекловывании происходит интенсивное теплоизделие, связанное с полимеризацией ДВС (рис. 2, кривые 3, 4). Образование и накопление полимера в системе способствует увеличению вязкости раствора, поэтому в ходе дальнейшего нагревания образца кристаллизации и плавления системы не наблюдается. С ростом концентрации мономера в исходном растворе полимеризация ДВС протекает в более широком температурном интервале, однако максимальная скорость полимеризации понижается (рис. 2, кривая 4). По начальным участкам калориметрических кривых определена энергия активации полимеризации ~ 100 кДж/моль.

Наличие двух двойных связей в молекуле ДВС в ходе полимеризации может приводить к образованию пространственно сетчатых структур. Очевидно, что в результате раскрытия одной двойной связи будут возникать линейные цепи полимера, содержащие непрореагировавшие двойные связи, условно называемые “подвешенными” двойными связями [6, 7]. В ходе дальнейшего развития процесса рост цепей по любой из “подвешенных” двойных связей будет способствовать появлению сначала сильно разветвленных цепей, а затем и пространственно сетчатой сшитой структуры. Очевидно, что формирование структуры полимера при проведении реакции в режиме сканирования по температуре для стеклюющих систем бу-

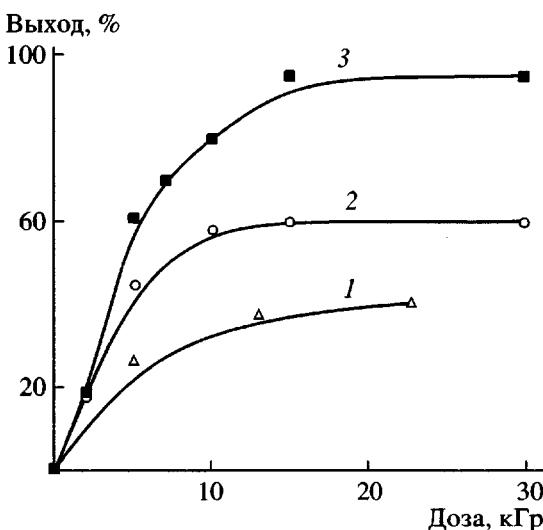


Рис. 3. Зависимость выхода полимера от дозы предварительного γ -облучения для растворов ДВС в ДМФА при концентрации мономера 10 (1), 25 (2) и 70 мас. % (3).

дет зависеть от различных факторов: температуры расстекловывания и характера изменения вязкости системы в этой температурной области, исходной концентрации мономера в растворителе, природы растворителя, дозы предварительного облучения (скорости инициирования полимерных цепей) и т.д.

На рис. 3 приведена зависимость выхода полимера от дозы предварительного облучения для различных исходных концентраций мономера в ДМФА. Выход полимера монотонно возрастает с увеличением дозы облучения и достигает предельного значения при сравнительно малых (~ 15 кГр) дозах. При этом с повышением концентрации мономера в исходном растворе предельный выход полимера растет. Увеличение предельного выхода полимера с повышением концентрации мономера в растворе приводит к образованию все более разветвленной структуры полимера. При более высоких концентрациях мономера в исходном растворе, когда в полимеризации будут активно участвовать и боковые цепи с “подвешенными” двойными связями, должен образовываться сшитый, нерастворимый полимер. Это подтверждается следующими экспериментальными данными.

На рис. 4 приведена зависимость предельного выхода полимера от концентрации ДВС в растворе ДМФА для дозы предварительного облучения

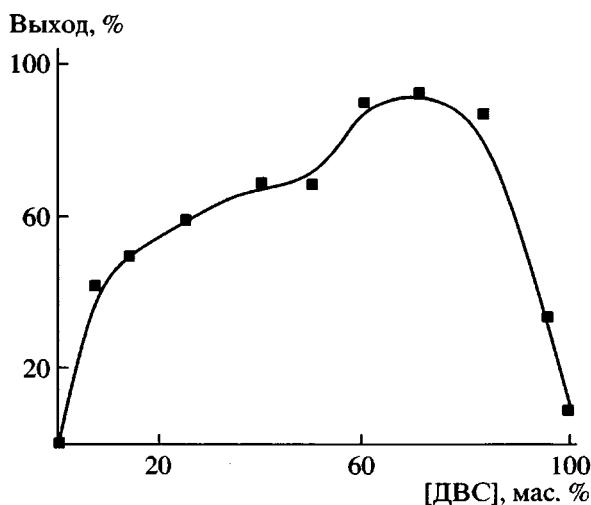


Рис. 4. Зависимость предельного выхода полимера от концентрации ДВС в ДМФА для дозы предварительного γ -облучения 15 кГр.

15 кГр. Предельное значение выхода полимера растет с повышением концентрации ДВС и достигает 70% в интервале концентраций 40–50 мас. %. При дальнейшем увеличении концентрации мономера (более 50 мас. %) предельный выход полимера резко возрастает и достигает значения ~95% для концентрации мономера ~70 мас. %, а затем он уменьшается. Такая необычная зависимость предельного выхода полимера от количества ДВС в исходном растворе, как и предполагалось, связана с изменением структуры образующегося полимера в результате разветвления и сшивания полимерных цепей.

Об изменении характера процесса свидетельствуют в первую очередь данные калориметрических измерений, когда с ростом концентрации ДВС в растворе максимальная скорость полимеризации достигает меньшего значения даже при более высоких температурах, и процесс наблюдается в более широком интервале температур (ср. кривые 3 и 4 на рис. 2).

При полимеризации в растворах с концентрацией мономера, не превышающей 50 мас. %, все полимеры растворимы в ДМФА для доз облучения 5–100 кГр. При проведении процесса в более концентрированных растворах ($[ДВС] > 60\%$) образуются полимеры, не растворимые в ДМФА.

Увеличение предельного выхода полимера в интервале исходных концентраций ДВС 50–60 мас. % (рис. 4) связано, видимо, с уменьшением скорости

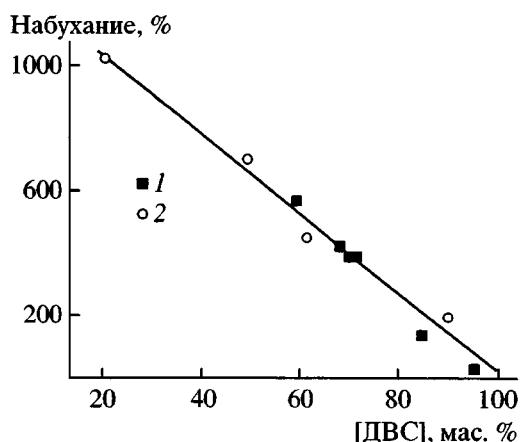


Рис. 5. Изменение относительного набухания полидивинилсульфона от исходной концентрации ДВС при его полимеризации (доза облучения 50 кГр) в растворах ДМФА (1) и ацетона (2).

обрыва полимерных цепей в результате возникновения все более разветвленной сетчатой структуры полимера и соответственно с увеличением времени жизни растущих макрорадикалов. Однако наличие более густой жесткой сетки полимера для исходных концентраций ДВС более 70 мас. % приводит к пространственной изоляции активных центров полимеризации, в результате чего скорость полимеризации и выход полимера уменьшаются. Число сшивок в сетке полимера возрастает с увеличением исходной концентрации мономера в растворе. Действительно, с повышением концентрации мономера в растворе относительное набухание в ДМФА уменьшается с 550% при концентрации мономера в растворе 60% до практически полного отсутствия набухания при полимеризации чистого ДВС (рис. 5).

Об изменении характера полимеризации с увеличением исходной концентрации мономера в растворе свидетельствуют и данные об удельной теплоте полимеризации ДВС. На рис. 6 приведена зависимость удельной теплоты полимеризации от дозы предварительного облучения и от исходной концентрации мономера в растворе. Для 25%-ного раствора мономера в ДМФА значение удельной теплоты полимеризации практически не изменяется в интервале доз 5–100 кГр и составляет ~110 кДж/моль (рис. 6, кривая 1), что близко к теплоте раскрытия двух двойных связей в молекуле ДВС. Такое же значение удельной теплоты полимеризации наблюдается и для образцов с со-

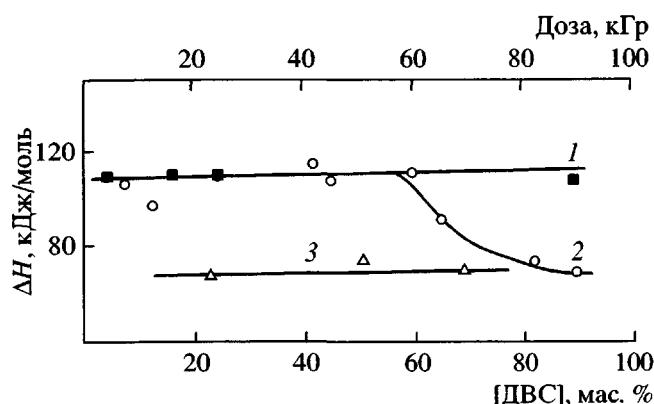


Рис. 6. Зависимость удельной теплоты полимеризации от дозы предварительного облучения для 25%-ного раствора ДВС в ДМФА (1) и от исходной концентрации ДВС в ДМФА (2) и в ацетоне (3) для дозы предварительного облучения 15 кГр.

длением ДВС в исходном растворе 5–60% (рис. 6, кривая 2, доза предварительного облучения 15 кГр). Таким образом, при проведении реакции в наших условиях (низкие температуры, вязкая переохлажденная жидкость, содержание ДВС в растворе менее 50%) большая часть “подвешенных” двойных связей расходуется в реакции полимеризации, образуя лишь сильно разветвленные полимерные молекулы.

При дальнейшем увеличении концентрации ДВС в исходном растворе (более 60 мас. %) удельная теплота полимеризации плавно уменьшается до значения 63 кДж/моль, следовательно, значительная часть двойных связей $-C=C-$ не вступает в полимеризацию. Действительно, методом ИК-спектроскопии показано, что для сшитых полимеров наблюдаются полосы поглощения в области 1700 cm^{-1} , характерные для непрореагировавших двойных связей $C=C$.

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о том, что при полимеризации в условиях переохлажденной жидкости в разбавленных растворах ($[\text{ДВС}] < 50\%$) образуется растворимый полимер, а увеличение предельного выхода полимера с повышением концентрации мономера в исходном растворе связано, видимо, с возникновением все более разветвляющихся полимерных цепей и соответственно ростом времени жизни активных центров полимеризации из-за уменьшения трансляционной подвижности макrorадикалов. Сшивание полимерных цепей и образование

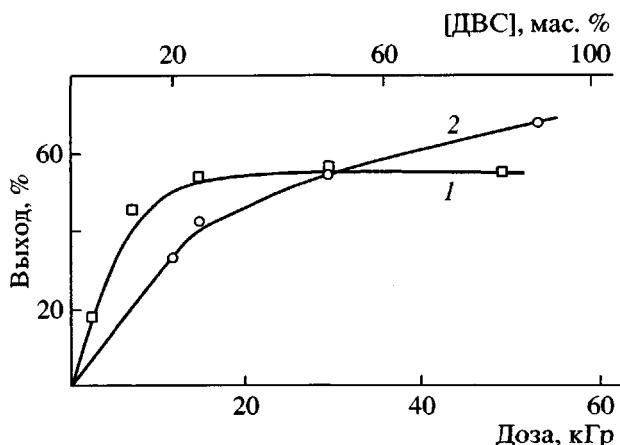


Рис. 7. Зависимость выхода полимера от дозы предварительного γ -облучения для 50%-ного раствора ДВС в ацетоне (1) и от исходной концентрации ДВС в ацетоне для дозы предварительного облучения 50 кГр (2).

нерасторимого полимера при полимеризации в условиях переохлажденной жидкости происходит лишь в растворах с исходной концентрацией ДВС более 50 мас. %.

Представляло интерес исследование полимеризации ДВС в стеклюющихся растворах, в которых образующийся на самых ранних стадиях процесс полимер не растворим в системе. Несшитые полимеры ДВС (получены полимеризацией ДВС в растворах ДМФА с малой концентрацией мономера) не растворимы в ацетоне, следовательно, полимерные цепи будут выделяться в отдельную фазу уже на ранней стадии полимеризации. Таким образом, при проведении полимеризации ДВС в растворе в ацетоне можно ожидать образование сшитых полимерных структур для растворов с малым содержанием мономера.

При охлаждении растворов с концентрацией ДВС в ацетоне в интервале 25–90 мас. % до 77 К они полностью переходят в стеклообразное состояние. На калориметрической кривой нагревания необлученного стеклообразного образца ДВС в ацетоне в области 115–120 К наблюдается расстекловывание, и система переходит в состояние вязкой переохлажденной жидкости. В ходе дальнейшего нагревания происходит кристаллизация (130–150 К) и плавление (170–195 К) системы. При нагревании предварительно γ -облученных образцов ДВС в ацетоне, как и для системы ДВС–ДМФА, после перехода системы в вязкую

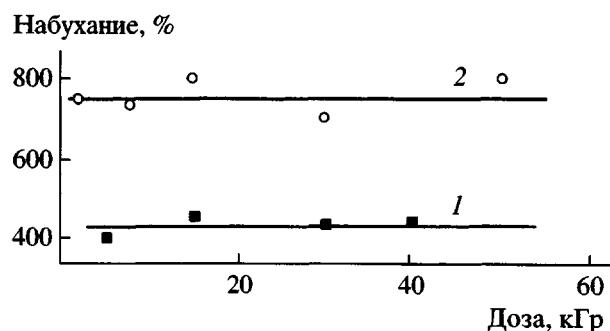


Рис. 8. Зависимость относительного набухания полидивинилсульфона в ДМФА от дозы γ -облучения для полимеров, полученных в 70%-ном растворе ДВС в ДМФА (1) и 50%-ном растворе ДВС в ацетоне (2).

переохлажденную жидкость наблюдается эффективная полимеризация мономера.

Зависимости выхода полимера от дозы предварительного облучения и исходной концентрации ДВС в ацетоне приведены на рис. 7. Как и для системы ДВС-ДМФА, выход полимера при дозах облучения ~ 15 кГр (рис. 7, кривая 1) предельный. С увеличением содержания мономера в растворе предельное значение выхода полимера возрастает монотонно и достигает 70% для концентрации мономера в ацетоне 90% (рис. 7, кривая 2). Все полученные полимеры оказались не растворимыми в ДМФА. Это, как и предполагалось, свидетельствует о том, что выделение полимера в собственную фазу на ранних стадиях процесса приводит к формированию пространственно сшитых сетчатых структур. При этом с повышением концентрации ДВС в исходном растворе образование сшивок происходит более эффективно. Действительно, набухание полученных полимеров с увеличением концентрации ДВС уменьшается (рис. 5, точки 2), что указывает на более эффективное структурирование сшивок в концентрированных растворах мономера.

Следует отметить, что удельная теплота полимеризации ДВС в ацетоне практически не зависит от исходной концентрации мономера в растворе и составляет ~ 65 кДж/моль (рис. 6, кривая 3). Эта величина близка к значению удельной теплоты полимеризации ДВС в ДМФА при образовании сшитых сетчатых структур в области концентраций мономера в растворе, превышающих 70 мас. % (рис. 6, кривая 2).

Для полимеров, синтезированных в ацетоне (50%) и в ДМФА (70%), была исследована их набухаемость в зависимости от дозы предварительного облучения. Как видно из рис. 8, относительное набухание для указанных полимеров практически не меняется в интервале доз предварительного облучения 2–50 кГр. Это свидетельствует о том, что параметры полученной полимерной сшитой трехмерной сетки не зависят от концентрации накопленных в ходе радиолиза при 77 К радикалов в указанном интервале доз облучения.

Для определения механизма полимеризации ДВС в растворах в ДМФА и в ацетоне было проведено “отбеливание” предварительно γ -облученных образцов УФ-светом лампы ДРШ-1000 при 77 К. Как известно, воздействие УФ-света приводит к гибели накопленных в ходе γ -облучения ионов. Оказалось, что выход полимера и скорость полимеризации для таких образцов, “отбеленных” в течение 1 ч, практически не изменяется по сравнению с “неотбеленными” образцами. В то же время присутствие в образцах кислорода, являющегося ингибитором радикальной полимеризации, способствует существенному подавлению процесса полимеризации и уменьшению выхода полимера. При дозе облучения 2 кГр выход полимера в системах ДВС-ДМФА и ДВС-ацетон уменьшается более чем в 2 раза. Это свидетельствует о том, что полимеризация ДВС в области расстекловывания растворов в ацетоне и ДМФА протекает по радикальному механизму.

Таким образом, полимеризация ДВС в условиях вязкой переохлажденной жидкости в области расстекловывания систем может протекать с образованием как разветвленного полимера, так и пространственно сшитых сетчатых полимерных структур. При этом определяющую роль в процессе сшивания макромолекул играют природа растворителя и исходная концентрация мономера.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Большаков А.И., Михайлов А.И., Баркалов И.М. // Докл. АН СССР. 1972. Т. 205. № 2. С. 379.
2. Barkalov I.M., Kiryukhin D.P. // Int. Rev. Phys. Chim. 1992. V. 11. № 2. P. 263.
3. Кирюхин Д.П., Баркалов И.М. // Успехи химии. 2003. Т. 72. № 3. С. 245.

4. Barkalov I.M., Kiryukhin D.P. // Int. Rev. Phys. Chim. 1994. V. 13. № 2. P. 337.
5. Barkalov I.M., Bolshakov A.I., Mikhailov A.I. // Eur. Polym. J. 1981. V. 17. № 7. P. 773.
6. Берлин А.А., Королев Г.В., Кефели Т.Я., Сивергин Ю.М. Акриловые олигомеры и материалы на их основе. М.: Химия, 1983.
7. Королев Г.В. // Успехи химии. 2003. Т. 72. № 3. С. 22.

Low-Temperature Polymerization of Divinyl Sulfone

A. I. Bol'shakov, D. P. Kiryukhin, and I. M. Barkalov

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

Abstract—The low-temperature polymerization of divinyl sulfone in vitrifying solutions in dimethylformamide and acetone was studied. It was shown that the polymerization efficiently proceeds in a viscous supercooled liquid. The occurrence of two double bonds in a monomer molecule provides the formation of both a branched polymer and spatially crosslinked, network structures. The nature of solvent and the initial concentration of monomer was found to play the decisive role in the process of crosslinking.