

УДК 541.645:539.2:542.952

ХИМИЧЕСКОЕ КОНСТРУИРОВАНИЕ ГУСТОСЕТЧАТЫХ МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР РАДИКАЛЬНОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ ДИМЕТАКРИЛАТА ТРИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ С МОНОНЕНАСЫЩЕННЫМИ МОНОМЕРАМИ¹

© 2005 г. Г. В. Королев, М. Л. Бубнова, Л. И. Махонина, Г. М. Бакова

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

Поступила в редакцию 06.07.2004 г.

Принята в печать 13.01.2005 г.

Методом прецизионной кинетической калориметрии изучена кинетика трехмерной радикальной сополимеризации сеткообразующего полиненасыщенного мономера M_1 с мононенасыщенными мономерами M_2 . В качестве M_1 выбран типичный представитель олигоэфиракрилатов – диметакрилат триэтиленгликоля, а в качестве M_2 – стирол ($r_1 \approx r_2 \approx 0.5 < 1$), алкилметакрилаты ($r_1 \approx r_2 \approx 1$), бутилакрилат ($r_1 \approx 2 > 1$, $r_2 \approx 0.5 < 1$) и винилацетат ($r_1 \approx 20 \gg 1$, $r_2 \approx 0.05 \ll 1$). Константы сополимеризации r_1 и r_2 позволяли в максимальной степени варьировать вид функции распределения звеньев M_1 и M_2 в сополимерных цепях (тенденция к чередованию, статистическое распределение, возрастающая тенденция к образованию блоков). В алкилметакрилатах проварирован объем алкильного заместителя $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_4\text{H}_9$, $-\text{C}_{12}\text{H}_{25}$. Изучены также диффузионно-сорбционные свойства сополимеров (сорбаты – вода и ацетон). На основе анализа полученных данных сделан вывод о том, что влияние звеньев M_2 обусловлено не только тривиальными топологическими причинами, такими как изменение свойств отдельных макромолекул, но и их влиянием на свойства дискретных частиц микрогеля, образующихся при формировании густосетчатых макромолекулярных структур в ходе радикально-цепной полимеризации.

Сфера практического применения полимерных материалов продолжает расширяться. Наряду с традиционным использованием их в качестве конструкционных, упаковочных, электроизоляционных и лакокрасочных материалов расширилось применение полимеров в медицине (стоматология, фармакология, протезирование, клеи хирургического назначения и т. д.) и в биологии. Возникли и совершенно новые области применения: в микроэлектронике, световодах, в качестве полимерных сенсоров (так называемые “умные” полимеры). В связи с этим резко возрос интерес к проблеме химического конструирования (направленного синтеза, макромолекулярного дизайна) макромолекулярных структур с прогнозируемыми свойствами. По существу конечной целью любого кинетического или структурно-физического

исследования в области полимерной науки является получение базовых данных для макромолекулярного дизайна, включающих кинетические закономерности, механизм процесса образования макромолекул и закономерности формирования надмолекулярных структур, контролирующих свойства полимерных тел (материалов). В случае линейных (не сшитых) макромолекул, на конечную структуру полимерных тел влияют и параметры полимеризационного процесса (контролирующие молекулярно-массовые характеристики макромолекул) и условия процесса формирования надмолекулярных структур, включающие целевое технологическое воздействие: термическое, механическое (прессование, каландрование, вальцевание и т. д.), введение модифицирующих добавок и пр. В случае сетчатых (сшитых) и особенно густосетчатых макромолекул параметры полимеризационного процесса влияют на формирование полимерных тел (а следовательно, и на конечные свойства полимеров) решающим образом, поскольку возможности специального тех-

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

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

нологического воздействия на них резко ограничены из-за неплавкости, нерастворимости и слабо выраженной релаксационной способности густосетчатых полимеров. Поэтому исследование кинетических закономерностей в случае полимеризации с образованием густосетчатых макромолекул (трехмерная полимеризация) является базовым применительно к проблеме макромолекулярного дизайна (химического конструирования).

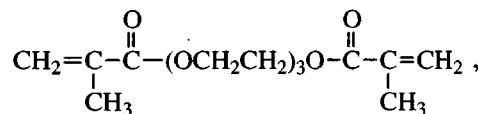
Кинетика и механизм трехмерной радикальной полимеризации в настоящее время достаточно хорошо изучены и результаты опубликованы в монографиях [1–3] и обзورах [4, 5]. Одной из самых важных особенностей механизма трехмерной радикальной полимеризации является микрогетерогенизация полимеризационной системы в ходе превращения. Зародышем микрогетерогенных частиц (микрогеля) служат макромолекулы с внутрицепными сшивками (малые циклы), образующиеся в результате побочного процесса циклизации [6–11] при взаимодействии соседних (или близко расположенных) звеньев, несущих непреагировавшие кратные связи (“подвески”). Микрогетерогенизация приводит в конечном итоге к формированию надмолекулярной структуры типа “зерен”, поэтому факторы, влияющие на размер, степень связности и степень дискретности зерен, контролируют свойства полимерных тел, образующихся в ходе трехмерной радикальной полимеризации. Было показано [4, 5, 12–15], что перевод трехмерной радикальной полимеризации в режим “живых” цепей приводит к резкому уменьшению степени дискретности зерен с соответствующим существенным изменением свойств конечных полимеров.

В настоящей работе предлагается другой подход, также направленный на уменьшение степени дискретности зерен, но с использованием сополимеризации сеткообразующего (полиненасыщенного) мономера M_1 , с мононенасыщенными (несеткообразующими) мономерами M_2 . Предположительно звенья M_2 , не несущие “подвесок”, встраиваясь в ходе трехмерной радикальной сополимеризации между звеньями M_1 , несущими “подвески”, будут препятствовать взаимодействию “подвесок” с образованием малых циклов, уменьшая таким образом вероятность внутрицепного сшивания и формирования зародышей частиц микрогеля, особенно, если в молекулах M_2 имеются объемистые заместители, которые смо-

гут экранировать “подвески”. В качестве типичного представителя сеткообразующего мономера M_1 выбран диметакрилат триэтиленгликоля (ТГМ-3), а в качестве M_2 использовали различные виниловые мономеры с таким набором констант сополимеризации r_1 и r_2 , чтобы обеспечить различные типы микроструктуры образующихся сopolимерных макромолекул: чередующуюся (стирол, $r_1 \approx r_2 \approx 0.5$), статистическую (метакрилаты, $r_1 \approx r_2 \approx 1$), с тенденцией к образованию блоков (бутилакрилат, $r_1 \approx 2 > 1, r_2 \approx 0.5 < 1$) и блок-привитую (винилацетат, $r_1 \approx 20 \gg 1, r_2 \approx 0.05 \ll 1$). Кроме того в M_2 при неизменной природе кратной связи (метакрильная) был проверен объем экранирующего заместителя (от CH_3 – в MMA до $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ – в лаурилметакрилате).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали промышленный ТГМ-3 формулы



очищенный по методике [16]. Сомономеры стирол, MMA, бутилметакрилат (БМА), лаурилметакрилат (ЛМА), бутилакрилат (БА) и винилацетат (ВА) очищали по известным методикам [17]. В качестве типичного инициатора использовали ДАК, ингибитора – стабильный нитроксильный радикал 2,2',6,6'-тетраметилпиперидин-1-оксид (ТЕМПО). Инициатор очищали перекристаллизацией из насыщенных растворов в этаноле, бензоле и ацетоне. Полимеризацию проводили при $[\text{ДАК}] = 0.02$ моль/л и $[\text{ТЕМПО}] = 9 \times 10^{-4}$ моль/л. Концентрацию ингибитора подбирали так, чтобы период индукции в ~1.5 раза превышал время установления теплового равновесия в калориметре после введения реагентов в систему. Состав исходной смеси $[M_1] + [M_2]$ для каждой пары мономеров варьировали в пределах 0–100 мол.% с шагом 25 мол.%, причем мольное соотношение мономеров рассчитывали на двойную связь.

Кинетику полимеризации и сополимеризации ТГМ-3 с сомономерами исследовали методом прецизионной изотермической калориметрии (установка ДАК-1-1 типа Кальве) при 60°C. Реакционную смесь заливали в стеклянные ампулы, вакуумировали до давления не выше 10^{-2} мм рт. ст.,

несколько раз замораживая в жидким азоте и размораживая. Затем ампулы отпайвали, помещали в запаянном виде в ячейку микрокалориметра и регистрировали кинетику тепловыделения в непрерывном режиме. Для расчета скорости полимеризации и глубины превращения использовали мольную теплоту полимеризации $Q_2 = 58.8 \text{ кДж/моль}$ для метил-, бутил- и лаурилметакрилатов, 71.6 кДж/моль для стирола, 77.4 кДж/моль для БА и 89.2 кДж/моль для ВА. Теплоту полимеризации ТГМ-3 Q_1 полагали равной теплоте полимеризации MMA (58.8 кДж/моль в расчете на одну двойную связь). Значения $Q_{1,2}$ для сополимеризации рассчитывали по аддитивной схеме $Q_{1,2} = \alpha_1 Q_1 + \alpha_2 Q_2$, где α_1 и α_2 – мольные доли компонентов 1 и 2 в исходной смеси. Глубину полимеризации контролировали по плотности флотационным способом (в варианте денситометрического титрования) [18]. Диффузионно-сорбционное зондирование проводили в парах ацетона и воды при 20°C и атмосферном давлении.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кинетика сополимеризации

На рис. 1 представлены результаты кинетических измерений, выполненные калориметрическим методом в координатах конверсия C –время и приведенная скорость $w/[M] - C$, где $[M]$ – текущая усредненная концентрация смеси мономеров. Очевидно, что при усреднении теплоты сополимеризации по аддитивной схеме вносится определенная погрешность, возрастающая с увеличением разности $Q_2 - Q_1$, что следует принимать во внимание при анализе данных для $M_2 =$ стирол ($Q_2 - Q_1 = 71.6 - 58.8 \text{ кДж/моль}$), $M_2 =$ БА ($Q_2 - Q_1 = 77.4 - 58.8 \text{ кДж/моль}$) и особенно для $M_2 =$ ВА ($Q_2 - Q_1 = 89.2 - 58.8 \text{ кДж/моль}$). В случае $M_2 =$ стирол наименьшая погрешность имеет место в области составов смесей $[M_1]:[M_2]$, близких к эквимольным; в случае $M_2 =$ ВА погрешность остается достаточно большой при любых соотношениях $[M_1] : [M_2]$.

На рис. 1А приведены кинетические кривые сополимеризации для случая $M_2 =$ стирол. Отчетливо видно, что повышение содержания сеткообразователя M_1 в сополимере оказывает очень сильное влияние как на стадии автоускорения, так и на стадии автоторможения: начало автоускорения (C_g) и положение максимума $w/[M]$ (C_{\max})

систематически смещаются в сторону меньших C . Очевидно, что с увеличением $[M_1]$ большее структурирование реакционной среды приводит к снижению уровня молекулярной подвижности в системе, контролирующего при $C \geq C_g$ квадратичный обрыв цепей, а при $C > C_{\max}$ и их рост [1–5]. Соответственно “замораживание” подвижности растущих цепей ускоряет процесс трехмерной радикальной сополимеризации (стадия автоускорения), а “замораживание” подвижности двойных связей – наоборот замедляет (стадия автоторможения). В интервале $C_g < C < C_{\max}$ ситуация для развития трехмерной радикальной сополимеризации наиболее благоприятна: обрыв цепей прогрессивно замедляется с увеличением C , а их рост еще не начал замедляться, так как элементарный акт роста лимитирован подвижностью низкомолекулярного (и, следовательно, более подвижного, чем цепь) мономера, для замораживания которой необходимо достижение значительно более высоких $C = C_{\max} \gg C_g$. Следует отметить, что величину C_g мы условно определяли как конверсию, при которой происходит удвоение приведенной скорости $w/[M]$.

Чтобы убедиться, что увеличение реакционной способности при повышении доли сеткообразующего мономера M_1 в исходной реакционной смеси действительно связано лишь с чисто физическими факторами, на рис. 2 представлены аналогичные результаты, отличающиеся лишь тем, что вместо сеткообразующего ТГМ-3 в качестве M_1 использован несеткообразующий (мононенасыщенный) мономер-аналог – MMA. Величина начальной скорости сополимеризации ($w/[M]_0$) в этом случае является мерой “истинной” (химической) реакционной способности смеси $M_1 + M_2$. Видно, что добавка 0.25 и даже 0.5 мол. долей MMA к стиролу на реакционную способность практически не влияют в отличие от ТГМ-3 (ср. с рис. 1А). Известно, что реакционная способность метакрильной группы в диметакрилатах и MMA почти одинакова, что позволяет рассматривать их в этом смысле как мономеры-аналоги.

Замена $M_2 =$ стирол на $M_2 =$ MMA (рис. 1Б) приводит к качественно аналогичной картине, однако имеются количественные отличия: наивысший уровень автоускорения, мерой которого служит величина $(w/[M])_{\max}$, достигается при $[M_1] : [M_2] = 1 : 1$, а не $3 : 1$, как это имело место для стирола. В данном случае интерпретация ре-

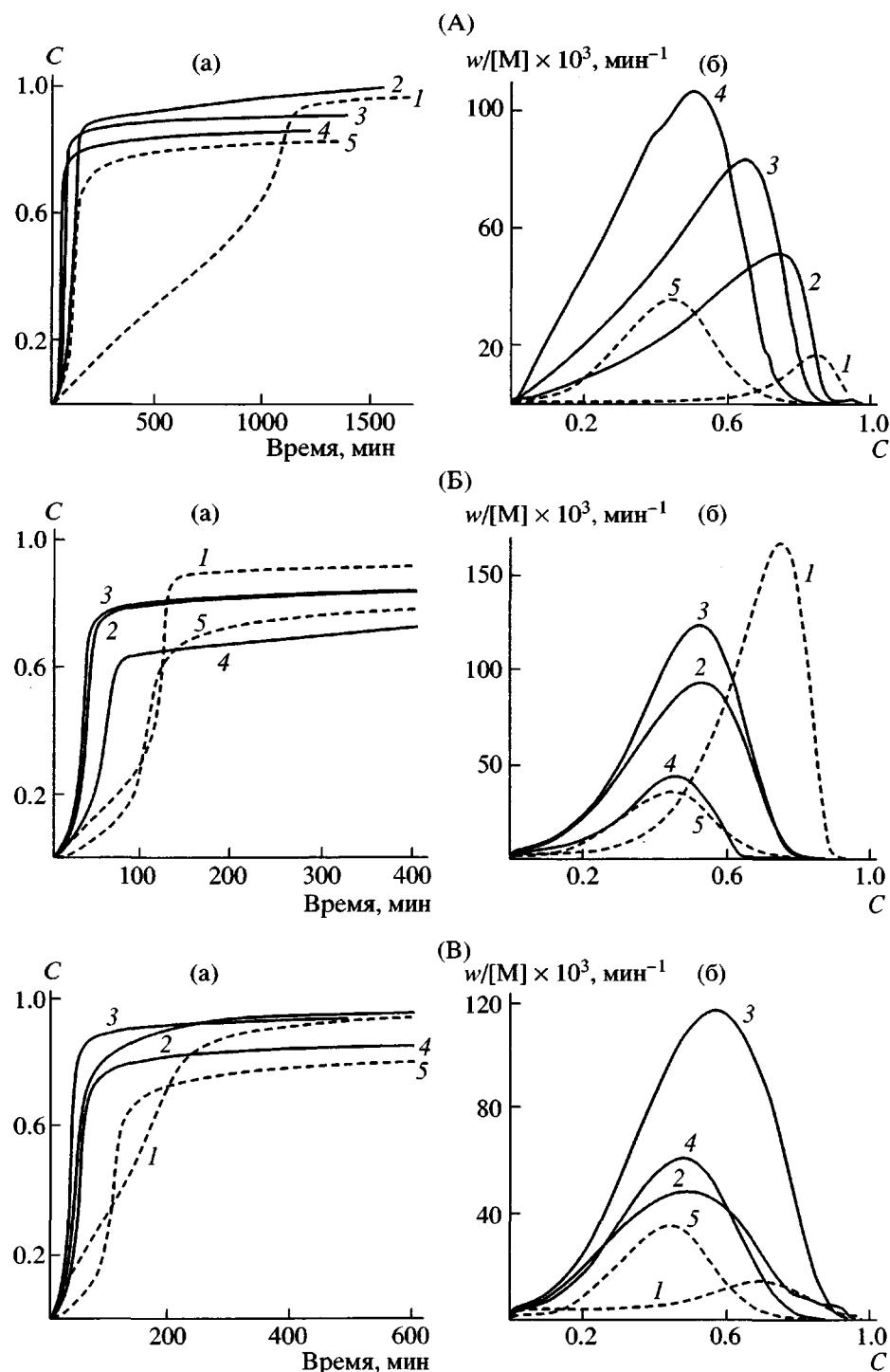


Рис. 1. Кинетика сополимеризации ТГМ-3 (M_1) со стиролом (А), ММА (Б), БМА (Б), ЛМА (Г), БА (Д) и ВА (Е) (M_2) при мольном соотношении $[M_1] : [M_2] = 0 : 1$ (1), $1 : 3$ (2), $1 : 1$ (3), $3 : 1$ (4) и $1 : 0$ (5). $T = 60^\circ\text{C}$, $[\text{ДАК}] = 2 \times 10^{-2}$ моль/л. а – в координатах конверсия C -время, б – приведенная скорость $w/[M]$ -конверсия C .

зультатов в рамках чисто физических эффектов представляется единственной, поскольку с позиций химической реакционной способности ТГМ-3 и ММА можно рассматривать как мономеры-аналоги.

Химическими аналогами ТГМ-3 являются и оба алкилметакрилата БМА и ЛМА, так как известно, что реакционная способность двойной связи в гомологическом ряду алкилметакрилатов

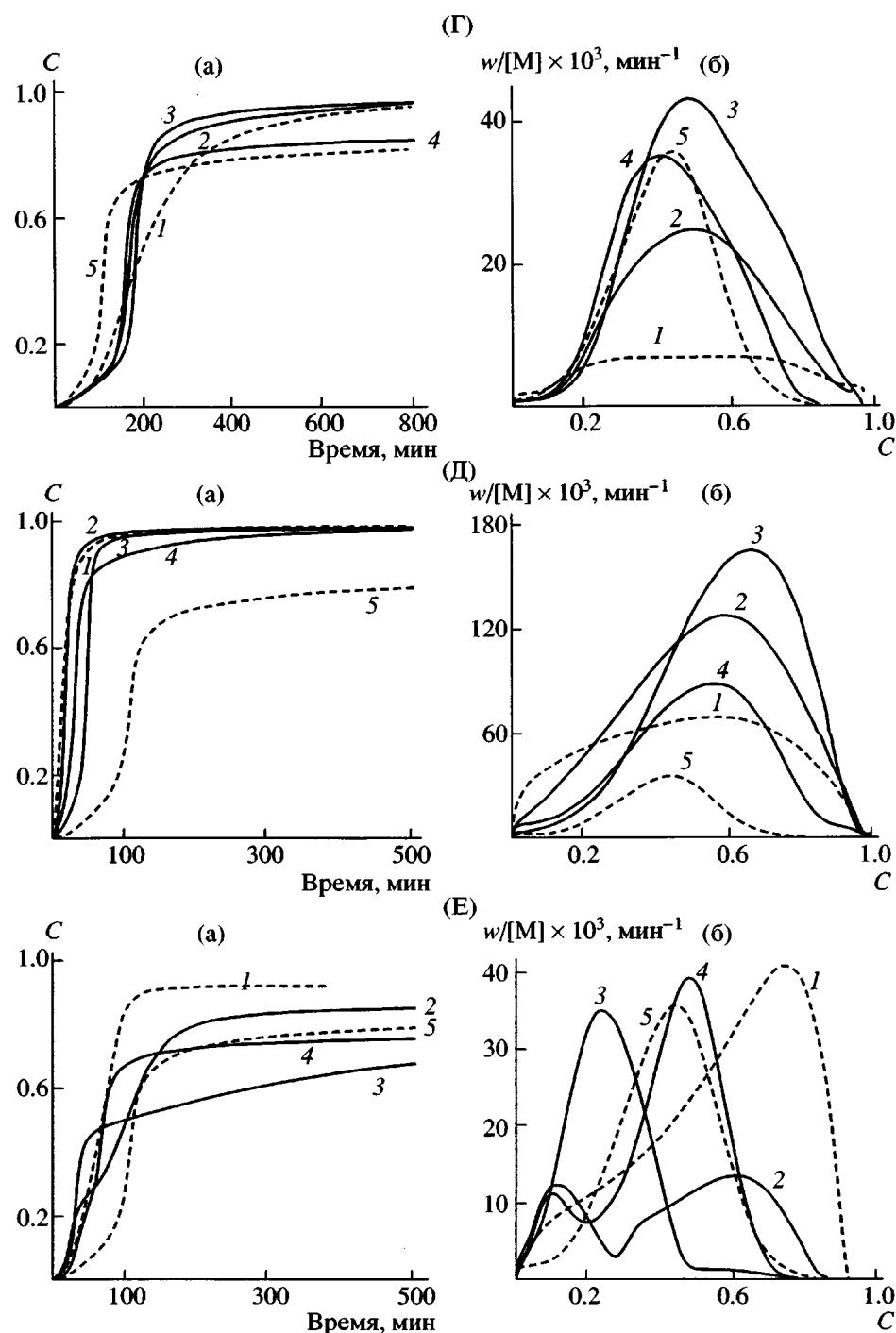


Рис. 1. Окончание.

очень слабо изменяется с ростом длины алкильного заместителя, начиная от CH_3 (ММА).

Чтобы судить об эффективности алкильного заместителя как фактора, влияющего на кинетику процесса трехмерной радикальной полимеризации, на рис. 3 сопоставлены данные для фиксированного соотношения мономеров в исходной

смеси $[M_1]:[M_2] = 1:1$ для $M_2 = \text{ММА}, \text{БМА}, \text{ЛМА}$. Видно, что с увеличением объема алкильного заместителя в M_2 резко возрастает влияние M_2 на стадии автоторможения: чем длиннее алкильная цепочка, тем при больших C происходит полное “замораживание” актов роста цепей ($w/[M] \rightarrow 0$). Это можно связать с действием звеньев M_2 как

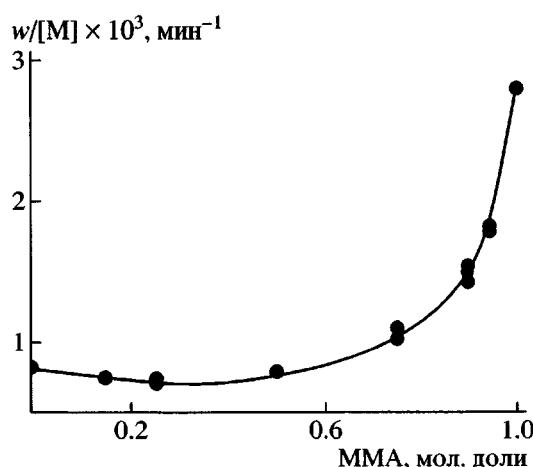


Рис. 2. Сополимеризация MMA со стиролом, $T = 60^\circ\text{C}$, инициатор – $[\text{ДАК}] = 2 \times 10^{-2}$ моль/л, $(w/[M])_0$ – приведенная скорость сополимеризации при $C \rightarrow 0$.

внутреннего пластификатора, увеличивающего молекулярную подвижность.

Отличительная особенность трехмерной радикальной сополимеризации в случае $M_2 = \text{ВА}$ (рис. 1Е) – выраженная двустадийность процесса. Первая стадия – обычная, она включает автоускорение с последующим автоторможением; вторая стадия начинается для эквимольной смеси с $C \approx 0.5$ и продолжается с почти постоянной скоростью до $C > 0.7$. По-видимому, эта вторая стадия не что иное как процесс, близкий к гомополимеризации ВА, протекающий в структурированной густосетчатой матрице (в соответствии с $r_1 \gg 1$ и $r_2 \ll 1$). С учетом микрогетерогенности [1–5] матрица представляет собой структуру, включающую микрообласти с редкой сеткой (структурные дефекты). Возможно, что полимеризация ВА на второй стадии трехмерной радикальной сополимеризации протекает в дефектах, соответственно “заличивая” их. Тогда на первой стадии трехмерной радикальной сополимеризации ВА играет роль временного пластификатора (растворителя), и формирование густосетчатой матрицы происходит в необычных условиях.

В случае $M_2 = \text{БА}$ тенденция к отклонению от статистического распределения M_1 и M_2 в цепях в сторону образования блоков, судя по величинам r_1 и r_2 , должна быть менее выражена, чем при $M_2 = \text{ВА}$, соответственно двустадийность процесса трехмерной радикальной сополимеризации не наблюдается (рис. 1Д).

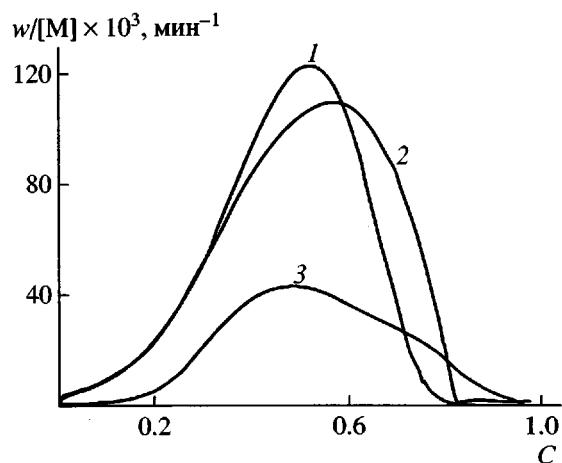


Рис. 3. Кинетика сополимеризации при эквимольном соотношении компонентов $[M_1]:[M_2] = 1:1$ для $M_2 = \text{ММА}$ (1), БМА (2) и ЛМА (3). $T = 60^\circ\text{C}$, $[\text{ДАК}] = 2 \times 10^{-2}$ моль/л.

Полученные кинетические данные хорошо согласуются с предположением об отрицательном влиянии мононенасыщенных мономеров на побочный процесс внутрицепного сшивания (циклизации). Действительно, именно циклизация в ходе трехмерной радикальной полимеризации является первопричиной возникновения микрогетерогенности в реакционной системе в виде частичек микрогеля, играющих роль автономных микропректоров [2–5]. При этом автоускорение на начальных и средних стадиях полимеризационного процесса развивается по определенному закону, связанному со спецификой реакционной системы. Она заключается в том, что в периферических слоях частиц микрогеля создаются оптимальные условия для полимеризации с максимальной скоростью (в режиме гель-эффекта). Поэтому скорость полимеризации на стадии автоускорения пропорциональна суммарному объему всех периферических слоев, и соответственно автоускорение развивается за счет увеличения этого суммарного объема вследствие роста размеров частиц микрогеля в ходе полимеризационного процесса (до момента начала соприкосновения растущих частиц друг с другом, после чего суммарный реакционный объем начинает уменьшаться, скорость полимеризации проходит через максимум и режим автоускорения трансформируется в режим автоторможения). Следовательно, из-за циклизации и генерируемой ей микрогетерогенизации полимеризационный процесс протекает лишь в какой-то части реакционной среды, составляющей

некую долю $\beta < 1$, равную отношению суммы объемов V_i периферических слоев микрогелевых частиц к полному объему V полимеризационной системы: $\beta = \sum_i V_i/V$. Очевидно, что полное подавление циклизации, сопровождающееся полной гомогенизацией реакционной системы, должно привести к росту скорости превращения на стадии автоускорения в β^{-1} раз. Поскольку толщина периферических слоев микрогелевых частиц достаточно мала [2–5] (по наиболее достоверным оценкам $0.1 \leq \beta \leq 0.3$), подавление циклизации должно сопровождаться увеличением скорости полимеризации в 3–10 раз. На рис. 1А–1В значительное увеличение $w/[M]$ на стадии автоускорения (до точки максимума) наблюдается при минимальной ($[M_1] : [M_2] = 3 : 1$) добавке мононенасыщенного мономера M_2 в случае $M_2 =$ стирол (более чем в 3 раза, а при конверсии $C < 0.1$ даже в 10 раз) и при более высоких добавках ($[M_1] : [M_2] = 1 : 1$) для ММА и БМА (более чем в 2 раза, а при $C < 0.1$ – более чем в 3 раза). Звенья стирола, встраивающиеся в сополимерные цепи, оказались несоизмеримо более мощным препятствием для внутрицепного сшивания (циклизации), чем звенья ММА и БМА. Вероятно, это связано и с типом распределения M_2 в цепях ($r_1 < 1, r_2 < 1$, тенденция к чередованию) и с экранирующим эффектом фенильных заместителей. Роль объема заместителя при экранировании отчетливо прослеживается при сравнении кривых 4 и 5 на рис. 1Б и 1В: при минимальной добавке M_2 (кривые 4) увеличение $w/[M]$ на стадии автоускорения в случае более объемистого заместителя C_4H_9 (БМА) значительно выше, чем в случае CH_3 (ММА). Слишком большой объем заместителя $C_{12}H_{25}$ (ЛМА), по-видимому, провоцирует структурные осложнения типа мицеллообразования и поэтому кинетические данные, представленные на рис. 1Г, не укладываются в закономерность, рассмотренную выше.

Ранее было установлено [2–5], что для детального исследования механизма процессов образования густосетчатых макромолекулярных структур кинетические методы следует сочетать со структурно-физическими, включающими физико-механику, термомеханику, диффузионно-сорбционное, парамагнитное и радиационное зондирование, ЯМР (импульсный режим). Результаты диффузионно-сорбционного исследования сополимеров

M_1 с M_2 представлены ниже, а результаты, полученные с помощью других структурно-физических методов для тех же сополимеров, подготовлены для публикации в виде отдельного сообщения.

Диффузионно-сорбционное зондирование сополимеров

Ранее [2–5] методом диффузионно-сорбционного зондирования удалось выявить ряд существенных особенностей микроструктуры густосетчатых полиакрилатов. В случае гомополимеризации ТГМ-3 с применением в качестве сорбата H_2O (насыщенный пар при комнатной температуре) было показано [19], что заметная сорбция начинается лишь при достаточно высокой конверсии C : при $C = 0$ предельная (равновесная) сорбция α всего ~ 0.5 мас. % и остается на этом уровне до $C \approx 0.36$, а затем скачкообразно возрастает до $\alpha = 2.1$; максимального значения величина α достигает в области очень высоких $C \geq 0.8$. Поскольку концентрация гидрофильных центров (определенная химической структурой молекул ТГМ-3) в ходе полимеризации остается постоянной, рост α с увеличением C (т.е. возрастание эффективной гидрофильности с конверсией) можно объяснить лишь появлением микрополостей, способных сорбировать воду по капиллярному механизму и связанных с микрогетерогенизацией полимеризационной системы в ходе превращения. Поэтому диффузионно-сорбционное зондирование с применением H_2O в качестве сорбата может служить тестом на микрогетерогенность.

На рис. 4 представлены данные о величинах предельной сорбции H_2O для сополимеров различного состава с высокой конверсией ($C \geq 0.8$). Штриховые прямые – линии аддитивной сорбции, т.е. расчетные значения α для каждого состава, полученные в предположении, что величина α пропорциональна суммарной концентрации гидрофильных центров, содержащихся в звеньях M_1 и M_2 сополимера данного состава. Во всех случаях, кроме $M_2 = MMA$, экспериментальные кривые располагаются ниже расчетных (аддитивных) линий, что можно трактовать как признак микроструктурной гомогенизации при переходе от микрогетерогенного гомополимера ТГМ-3 к сополимерам, обогащенным звеньями M_2 , а саму гомогенизацию – как следствие подавления циклизации. Последнее согласуется с кинетической аргументацией, приведенной выше. Небольшое

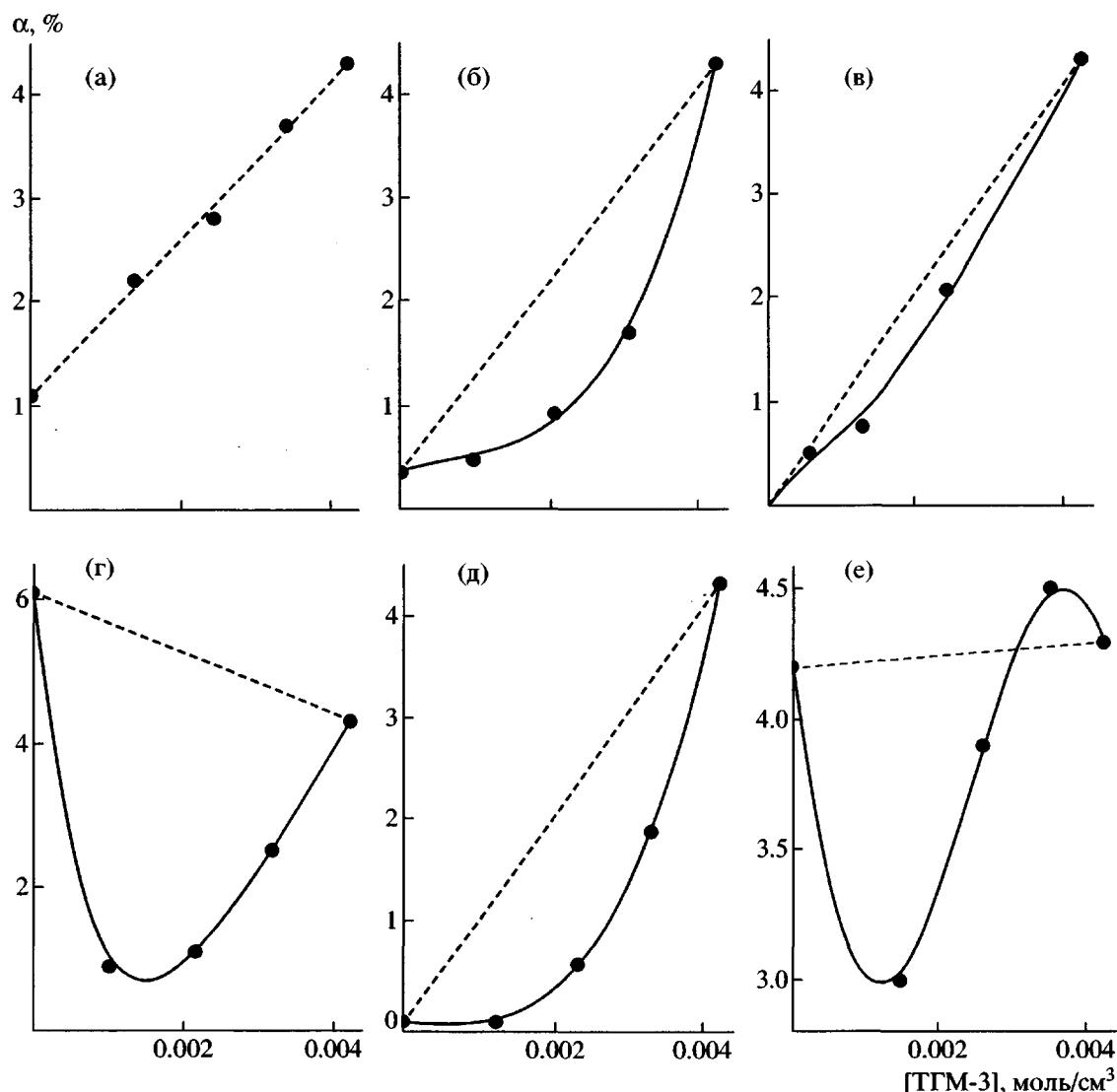


Рис. 4. Зависимость предельной сорбции α паров воды при 23°C от состава сополимеров ТГМ-3- M_2 для $M_2 = \text{ММА}$ (а), БМА (б), ЛМА (в), БА (г), стирол (д) и ВА (е). Штриховые прямые – расчет по аддитивной схеме.

отклонение в случае $M_2 = \text{ВА}$, наблюдающееся при малом содержании ВА в сополимере вполне объяснимо: из-за $r_1 = 20 \gg 1$ и $r_2 = 0.05 \ll 1$ при малых $[\text{ВА}]$ полимеризация ТГМ-3 протекает практически в режиме гомополимеризации, а ВА полимеризуется лишь на глубоких стадиях превращения, образуя локальные очаги гомополимеризации ВА в структуре гомополимера ТГМ-3, что лишь увеличивает структурную микронеоднородность.

Наименьшее отклонение от аддитивности в случае $M_2 = \text{ММА}$ (практически полное совпадение эксперимента с расчетной линией) вполне коррелирует с кинетическими данными, согласно

которым мономеры с чередующимися и статистически распределенными звеньями в сополимерных цепях по эффективности подавления циклизации располагаются в следующий ряд: стирол > БМА > ММА.

На рис. 5 представлены данные для другого сорбата – ацетона, который в отличие от воды обладает выраженным термодинамическим сродством к звеньям как M_2 , так и M_1 (при применении в качестве сорбата воды о каком-то заметном уровне сродства можно говорить лишь для $M_2 = \text{БА}$ и ВА, когда α гомополимеров равны 6 и 4.2% соответственно). Действительно, ацетон в случае гомополимеров M_2 имеет величину $25 < \alpha < 230\%$

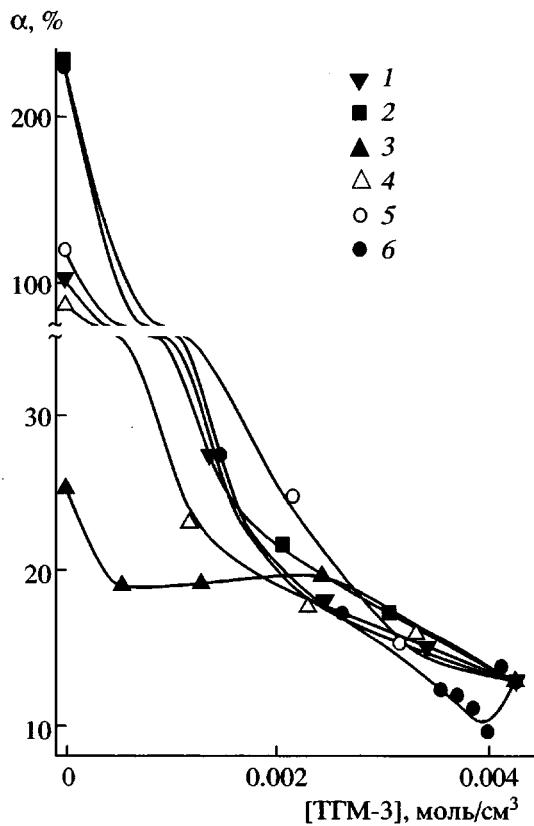


Рис. 5. Зависимость предельной сорбции α паров ацетона при 23°C от состава сополимеров ТГМ-3- M_2 для $M_2 = \text{ММА}$ (1), БМА (2), ЛМА (3), стирол (4), БА (5) и ВА (6).

и для гомополимера M_1 $\alpha \approx 13\%$. Применение сорбата такого типа позволяет отслеживать эволюцию суммарной сетки $v_c = v_x + v_{\phi}$ в сополимерах при варьировании их состава; здесь v_x – концентрация узлов химической сетки (номинально равная удвоенной концентрации M_1 , поскольку каждая двойная связь в молекуле диметакрилата в ходе полимеризации превращается в узел химической сетки); v_{ϕ} – концентрация узлов физической сетки, т.е. сетки, лабильных связей межмолекулярных взаимодействий с временем жизни, превышающим время наблюдения (природа и свойства физических узлов в полимерах, а также методы определения v_{ϕ} описаны в обзоре [20]). Действительно, именно густота эффективной суммарной сетки v_c служит фактором, ограничивающим величину предельной сорбции. Поэтому α и v_c при варьировании состава сополимера изменяются в противоположных направлениях. Из рис. 5 видно, что величина v_c падает с уменьшением [ТГМ-3] (т.е. с уменьшением v_x) во всех случаях, за исключением ЛМА, монотонно. Немоно-

тонный характер зависимости α от [ТГМ-3] для $M_2 = \text{ЛМА}$ подтверждает предположение, сделанное выше на основании кинетических данных, о том, что сополимеры ТГМ-3 с дифильными молекулами ЛМА могут иметь необычную микроструктуру, обусловленную мицеллобразованием в ходе сополимеризации. Очевидно, что дифильность, связанная с наличием длинного алкильного заместителя $C_{12}\text{H}_{25}$ в случае ЛМА, выражена несомненно сильнее, чем при использовании других алкил(мет)акрилатов – БМА и БА с относительно короткими группами $C_4\text{H}_9$. Резко заниженное значение $\alpha = 25\%$ для гомополимера ЛМА (ср. с $\alpha = 120$ и 230% для БА и БМА) свидетельствует об относительно высоком значении v_{ϕ} , что может быть связано с высокой степенью кооперирования центров очень слабых (дисперсионных) межмолекулярных взаимодействий в группах $C_{12}\text{H}_{25}$, и, как следствие с образованием мощных физических узлов кооперативного типа. Для реализации таких узлов требуется высокая степень взаимоориентации взаимодействующих атомных групп $C_{12}\text{H}_{25}$, поэтому можно полагать, что образование химической сетки при сополимеризации с ТГМ-3 будет препятствовать процессу взаимоориентации и таким образом уменьшать величину v_{ϕ} . По-видимому, именно из-за этого величина $v_c = v_x + v_{\phi}$ с ростом [ТГМ-3] не увеличивается, как во всех других случаях, а остается практически постоянной в интервале [ТГМ-3] = 0–2.5 моль/л. Не исключено, что в указанном интервале повышение v_x за счет прироста [ТГМ-3] компенсируется уменьшением v_{ϕ} из-за затруднения взаимоориентации групп $C_{12}\text{H}_{25}$ с увеличением густоты химической сетки.

Резкий рост v_c (падение α) с повышением v_x для всех других сополимеров свидетельствует о ситуации $v_{\phi} \ll v_x$, возникающей по крайней мере начиная с $[ТГМ-3] > 1$ моль/л (т.е. номинал $v_x > 2$ моль/л). В противном случае величина $v_c = v_x + v_{\phi}$ не была бы столь чувствительной функцией [ТГМ-3]. Однако можно предложить и альтернативную версию высокой чувствительности v_c к изменению v_x , базирующуюся на известном эффекте генерации новых физических узлов при образовании сшивок [21]. При этом замораживается подвижность участка полимерной цепи, прилегающей к образующемуся химическому узлу, что приводит к резкому увеличению стабильности слабых, реально не функционирующих, физи-

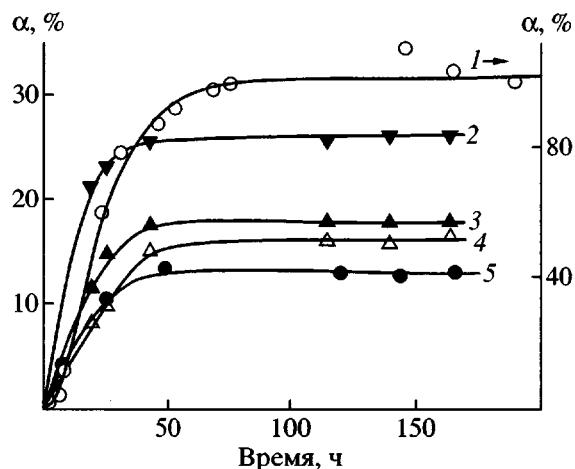


Рис. 6. Типичные кинетические кривые сорбции при 23°C на примере сорбции паров ацетона с сополимерами ТГМ-3-ММА в зависимости от мольного соотношения $[M_1] : [M_2] = 0 : 1$ (1), $1 : 3$ (2), $1 : 1$ (3), $3 : 1$ (4) и $1 : 0$ (5).

ческих узлов (с временем жизни, меньшим времени наблюдения) с превращением их в сильные, реально существующие.

Немонотонный участок кривой небольшой протяженности на рис. 5 еще раз подтверждает структурную особенность сополимеров ТГМ-3 с ВА. Эта особенность обусловлена практически раздельной полимеризацией M_1 и M_2 вместо сополимеризации с образованием специфической структуры.

Из данных по кинетике сорбции (типичные кривые представлены на рис. 6) очень грубо оценены коэффициенты диффузии D воды и ацетона (высокая погрешность связана с плохим спрямлением кинетических данных в координатах уравнения Фика). Значения D для воды лежат в интервале $(0.02\text{--}3) \times 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$, а для ацетона $-(0.1\text{--}5) \times 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$. Выявить зависимость величин D от состава сополимеров и природы M_2 не удалось из-за слишком высокой погрешности измерений.

В заключение следует еще раз подчеркнуть, что в ходе настоящего исследования получены принципиально новые данные. Нетривиальность кинетических результатов заключается в том, что в определенном диапазоне составов $[M_1] : [M_2]$ разбавление сеткообразующего мономера M_1 несеткообразующим мономером M_2 приводит к изменению эффективной реакционной способности смеси $M_1 + M_2$ в направлении, противоречащем

изменению ее истинной (химической) реакционной способности (например, эффективная реакционная способность смеси повышается в диапазоне $[M_1] : [M_2] = (1 : 0) - (3 : 1)$ с увеличением содержания стирола, в то время как химическая реакционная способность при этом, наоборот, падает; в случае смеси диметакрилат-метакрилат эффективная реакционная способность в диапазоне $[M_1] : [M_2] = (1 : 0) - (1 : 1)$ возрастает, в то время как химическая реакционная способность остается неизменной и т.д.).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Берлин А.А., Кефели Т.Я., Королев Г.В. Полиэфир-акрилаты. М.: Наука, 1967.
2. Берлин А.А., Королев Г.В., Кефели Т.Я., Сивергин Ю.М. Акриловые олигомеры и материалы на их основе. М.: Химия, 1983.
3. Королев Г.В., Могилевич М.М., Голиков И.В. Сетчатые поликарблаты: микрогетерогенные структуры, физические сетки, деформационно-прочностные свойства. М.: Химия, 1995.
4. Korolev G.V., Bubnova M.L. // e-Polymers. 2002. № 30.
5. Королев Г.В. // Успехи химии. 2003. Т. 72. № 3. С. 222.
6. Elliott J.E., Nie J., Bowman C.N. // Polymer. 2003. V. 44. № 2. P. 327.
7. Elliott J.E., Bowman C.N. // Macromolecules. 2002. V. 35. № 18. P. 7125.
8. Elliott J.E., Anseth J.W., Bowman C.N. // Chem. Eng Sci. 2001. V. 56. № 10. P. 3173.
9. Elliott J.E., Lovell L.G., Bowman C.N. // Dental Mater. 2001. V. 17. № 3. P. 221.
10. Elliot J.E., Bowman C.N. // The Wiley Polymer Networks Group Review. Trondheim, 1999. V. 2. P. 27.
11. Elliott J.E., Bowman C.N. // Macromolecules. 1999. V. 32. № 25. P. 8621.
12. Королев Г.В., Марченко А.П. // Успехи химии. 2000. Т. 69. № 5. С. 447.
13. Королев Г.В., Кочнева И.С., Бакова Г.М., Березин М.П. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. N 5. С. 784.
14. Королев Г.В., Кочнева И.С., Бакова Г.М., Березин М.П., Махонина Л.И. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. N 9. С. 1484.

15. Королев Г.В., Бакова Г.М., Березин М.П., Марченко А.П., Махонина Л.И. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 1. С. 33.
16. Махонина Л.И. Дис. ... канд. хим. наук. Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1968.
17. Торопцева А.М., Белогородская К.В., Бондаренко В.М. // Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений / Под ред. Николаева А.Ф. Л.: Химия, 1972.
18. Houben-Weyl. Methoden der Organischen Chemie. Stuttgart: Georg Thieme Verlag, 1955. B. 3/1. S. 188.
19. Королев Г.В., Березин М.П. // Структура и динамика молекулярных систем. Уфа: Ин-т физики молекул и кристаллов Уфимского научного центра РАН, 2002. Вып. IX. Т. 1. С. 260.
20. Иржак В.И., Королев Г.В., Соловьев М.Е. // Успехи химии. 1997. Т. 66. № 2. С. 179.
21. Kraus Y. // J. Appl. Polym. Sci. 1963. V. 7. № 4. P. 1257.

Chemical Design of Densely Crosslinked Macromolecular Structures: Radical Copolymerization of Triethylene Glycol Dimethacrylate with Monounsaturated Monomers

G. V. Korolev, M. L. Bubnova, L. I. Makhonina, and G. M. Bakova

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

Abstract—The kinetics of three-dimensional radical copolymerization of a network-forming polyunsaturated monomer M_1 with monounsaturated monomers M_2 was studied by precision kinetic calorimetry. Triethylene glycol dimethacrylate, a typical representative of oligo(ester acrylates), was used as M_1 , and styrene ($r_1 \approx r_2 \approx 0.5 < 1$), alkyl methacrylates ($r_1 \approx r_2 \approx 1$), butyl acrylate ($r_1 \approx 2 > 1$, $r_2 \approx 0.5 < 1$), and vinyl acetate ($r_1 \approx 20 \gg 1$, $r_2 \approx 0.05 \ll 1$) were used as M_2 . Reactivity ratios r_1 and r_2 made it possible to maximally vary the distribution of M_1 and M_2 units in copolymer chains (tendency toward alternation, random distribution, and increasing tendency toward block formation). For a series of alkyl methacrylates, the size of alkyl substituents was varied in the following series: $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_4\text{H}_9$, and $-\text{C}_{12}\text{H}_{25}$. The diffusion-sorption properties of copolymers were studied using water and acetone as sorbates. On the basis of the data obtained, it was inferred that the effect of M_2 units is associated not only with trivial topological reasons, such as a change in the properties of separate molecules, but also with their impact on the properties of discrete microgel particles arising during formation of densely crosslinked macromolecular structures in the course of chain-radical polymerization.