

Современные тенденции в развитии исследований микрогетерогенного механизма трехмерной радикальной полимеризации

Г.В.Королев

*Институт проблем химической физики Российской академии наук
142432 Черногловка Московской области, факс (096) 515 – 5420*

Обобщены и проанализированы данные по кинетике и механизму трехмерной радикальной полимеризации полифункциональных винильных мономеров (олигомеров), содержащих две (и более) двойные связи. Кратко освещена история изучения этого процесса, рассмотрена характерная особенность его механизма — микрогетерогенность. Главное внимание уделено новому этапу развития исследований в области трехмерной полимеризации (последнее десятилетие), связанному с появлением новых технологий (оптоволоконная техника, информационные технологии и др.). Описаны методологические особенности проведения кинетических экспериментов в условиях сильно структурированных реакционных сред, в которых протекает трехмерная радикальная полимеризация.

Библиография — 223 ссылки.

Оглавление

I. Введение	222
II. Особенности процесса трехмерной радикальной полимеризации	223
III. Методологическая база для изучения трехмерной радикальной полимеризации	224
IV. Кинетические особенности трехмерной радикальной полимеризации	228
V. Трехмерная радикальная полимеризация как инструмент макромолекулярного дизайна	233
VI. Критическая конверсия при трехмерной полимеризации	235
VII. «Живая» трехмерная радикальная полимеризация как инструмент макромолекулярного дизайна	238
VIII. Заключение	240

I. Введение

В 1977 г. впервые была опубликована система достаточно строгих доказательств существования специфического механизма процесса радикальной полимеризации полифункциональных мономеров (олигомеров).¹ В течение последующих 25 лет этот механизм неоднократно подтверждался новыми фактами. В настоящее время такой механизм называют микрогетерогенным. Сама идея о микрогетерогенном характере процессов образования густосетчатых полимеров (трехмерной полимеризации) родилась задолго до 1977 г. и в достаточно четкой форме была высказана Хувинком еще в 1934 г.² Далее последовало несколько этапов ее развития в работах Козлова,^{3,4} Галахера с соавт.,⁵ Королева с соавт.,^{6,7} Нотля,⁸ Бобалека с соавт.⁹ и Душека.¹⁰

Первые попытки конкретизации модели микрогетерогенной радикальной полимеризации на примере трехмерной радикальной полимеризации (ТРП) фенол-формальдегидных

смолов предприняты в работах^{3,4}. Существенному развитию представлений о механизме радикальной полимеризации способствовали применение в 1962 г. метода светорассеяния для изучения зарождения и развития микрогетерогенности (частиц микрогеля) в ходе полимеризации ненасыщенных эфиров⁵ и появление в том же году гипотезы об образовании дискретных частиц микрогеля, играющих роль автономных микрореакторов в процессе полимеризации полифункциональных эфиров метакриловой кислоты.⁶ Полимеризация в таких автономных микрореакторах протекает с несоизмеримо более высокой скоростью, чем в остальном объеме реакционной системы, из-за проявления локального гелевого эффекта. Кроме того, были установлены важные детали механизма ТРП.⁸ В 1964 г. микрогетерогенный механизм был постулирован и в области нерадикальной трехмерной полимеризации — для процесса трехмерной полиэтерификации.⁹ В 1970 г. на базе новых экспериментальных данных был сформулирован⁷ механизм ТРП, включающий микрогетерогенность. В 1971 г. обнаружено¹⁰ явление микросинергизма в процессе формирования густосетчатых макромолекулярных структур.

Однако лишь многолетние исследования модельных объектов, а именно рядов ненасыщенных олигомеров нового класса — олигоэфиракрилатов (ОЭА) с целенаправленно варьируемой химической структурой,[†] проведенные с по-

Г.В.Королев. Доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник ИПХФ РАН. Телефон: (096) 522 – 1089, e-mail: korolev@icp.ac.ru

Область научных интересов: кинетика и механизмы процессов образования и свойства сетчатых полимеров.

Дата поступления 2 октября 2002 г.

† Синтезированы в Институте химической физики под руководством А.А.Берлина.

мощью оригинальных методик,[‡] позволили к 1977 г. получить экспериментальные доказательства существования микрогетерогенного механизма радикальной полимеризации. Поэтому гипотеза не только превратилась в доказанную концепцию, но и была конкретизирована. В результате появилась модель, пригодная для количественных расчетов. Последние представлены в работе ¹¹.

В предлагаемом обзоре отражены наиболее важные этапы исследований в области трехмерной радикальной полимеризации полифункциональных олигомеров — одного из важнейших направлений полимерной науки. Темпы развития этого направления, резко возросшие в последние годы в связи с потребностями современной техники, во многом определяются успехами, связанными с открытием главной особенности механизма ТРП — микрогетерогенности. Перспективы дальнейшего развития базируются на возможностях современного компьютерного моделирования и на открытиях новых явлений в кинетике радикальной полимеризации (режим «живых» цепей, кинетически активные ассоциаты).

II. Особенности процесса трехмерной радикальной полимеризации

В реакцию ТРП могут вступать многие практически важные классы ненасыщенных полифункциональных соединений: ОЗА и малеинаты (например, малеинат-стирольные смолы); композиции на основе аллильных соединений; дивинилбензол и его производные. Олигоэфиракрилаты применяют в качестве конструкционных материалов в авиастроении (в виде стеклопластиков), лакокрасочных покрытий и герметиков, материалов для стоматологии (пломбы, защитные лаки для зубов, материалы для протезирования) и современных жидкокристаллических систем. В малеинат-стирольных смолах присутствует летучий и токсичный компонент — стирол, поэтому области применения таких полимеров ограничены. Еще более ограничены области применения других классов полиненасыщенных соединений. Например, дивинилбензол используют преимущественно в синтезе полимерной основы для ионообменных смол.

Для всех полимеров, образующихся в процессах трехмерной полимеризации, в том числе и нерадикальных (например, при получении эпоксидных или фенол-формальдегидных смол), характерны такие ценные свойства, как теплостойкость и низкая растворимость. Основное преимущество ТРП — возможность достижения высокой скорости процесса при сравнительно низких температурах. Разработаны специфические (связанные с цепной природой процесса) высокоэффективные способы воздействия на скорость именно в области радикальной полимеризации: малые добавки (10^{-3} – 10^{-2} моль·л⁻¹) веществ-инициаторов (органических пероксидов, азодинитрилов и т.п.), позволяющие достигать очень высоких скоростей ТРП (10^{-2} – 10^{-3} моль·л⁻¹·с⁻¹) при умеренных температурах (300–350 К); малые добавки (10^{-4} – 10^{-2} моль·л⁻¹) веществ-ингибиторов (стабильные свободные радикалы, хиноны, галогениды, нитросоединения и т.п.), позволяющие подавлять процесс ТРП в течение заданного времени τ (период индукции), что необходимо для предотвращения преждевременной спонтанной полимеризации, особенно в технологических процессах; использование внешних источников иницирования (световых или радиационных), что позволяет при любых температурах (включая температуру ниже комнатной) в любой момент запускать или останавливать процесс ТРП, а также регулировать в любых пределах ее скорость путем уменьшения или

увеличения интенсивности облучения. В последнем случае удается достичь таких высоких скоростей ТРП, что происходит практически «мгновенное» отверждение высокорекреационноспособных веществ (например, ОЗА) в виде тонких пленок, а это очень важно при решении, например, проблемы фиксации жидкокристаллических структур.

В реакцию ТРП могут вступать лишь непредельные соединения (мономеры, олигомеры), в молекулах которых содержатся две и более двойные связи. Только в этом случае при полимеризации образуются линейные цепочечные структуры (первичные карбоцепи), несущие на каждом звене по одной (если исходный мономер содержал две кратные связи на молекулу) или более (если число кратных связей превышало две) непрореагировавшей двойной связи («повешенные» винильные группы) — центров разветвления и сшивок карбоцепей в сетку. Дальнейшая полимеризация этих винильных групп приводит к образованию вторичных структур, сначала разветвленных, а затем пространственно-сетчатых, в которых первичные карбоцепи оказываются соединенными друг с другом поперечными связями. Роль последних играют фрагменты исходных молекул, расположенные между винильными группами, «олигомерные блоки». Как правило, последние представляют собой гетероатомные цепочки, состоящие из двух и более атомов углерода, двух и более гетероатомов (кислорода, азота, серы, фосфора и др.).

Последовательные этапы ТРП на примере мономеров, содержащих в молекулах по две винильные группы, иллюстрирует рис. 1. Очевидно, что конечная структура представляет собой макромолекулярную трехмерную сетку. Поэтому полимеризацию таких полифункциональных соединений называют трехмерной. Важнейшим параметром густосетчатых макромолекулярных структур являются узлы сетки, поскольку именно подвижностью узлов контролируются релаксационные свойства полимерных материалов, определяющие, в свою очередь, их основные физико-механические характеристики. Видно, что при ТРП образуются трехфункциональные узлы. Две из трех межузловых цепей, приходя-

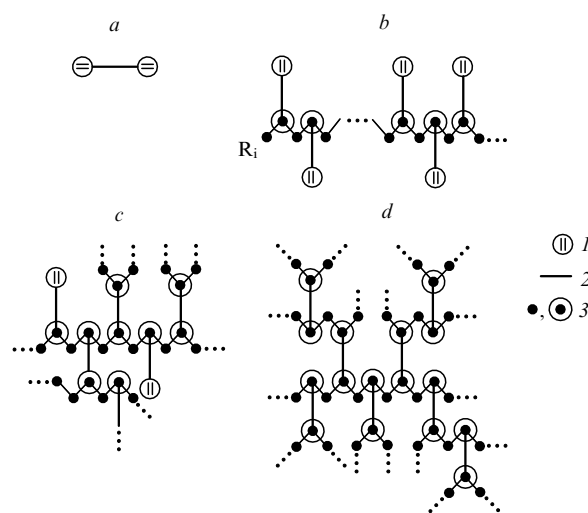


Рис. 1. Последовательные этапы ТРП мономеров, содержащих в молекулах по две винильные группы.

a — исходное состояние; *b* — первичная (неразветвленная) полимерная цепь с повешенными двойными связями; *c* — фрагмент сетки с незавершенной структурой (конверсия < 1); *d* — фрагмент конечной сетки (конверсия ~ 1); 1 — винильные группы, 2 — олигомерные блоки, 3 — вторичные или третичные атомы углерода с заместителями H или R, R_i — радикал инициатора.

[‡] Методики, специально предназначенные для кинетических и структурно-физических измерений в ходе ТРП, разработаны в Институте химической физики под руководством Г. В. Королева.

щихся на каждый узел, представляют собой очень короткие и жесткие карбоцепочки $-\text{CH}_2-$, а одна гетероцепь (лучший вариант для создания сетчатой структуры) более длинная и гибкая за счет присутствия гетероатомов (в частности, кислорода). В худшем варианте и эта цепь тоже жесткая, например, как это имеет место для мономеров типа дивинилбензола, в молекуле которого содержится жесткий ароматический фрагмент $-\text{C}_6\text{H}_4-$ и нет гетероатомов.

Отмеченная топологическая особенность характерна для полимерных сеток, образующихся именно в ходе ТРП. В других случаях, например при нерадикальной трехмерной полимеризации (поликонденсации) соединений, не содержащих в молекулах двойных связей, отсутствуют две короткие карбоцепочки, наличие которых обусловлено именно радикально инициированным раскрытием кратных связей. При каталитическом отверждении диэпоксидов вместо $-\text{CH}_2-$ образуются тоже короткие, но значительно более гибкие гетероцепочки $-\text{OCH}_2-$. Поэтому при прочих равных условиях макромолекулярные сетки, формирующиеся в процессе ТРП, должны отличаться жесткостью и низкой релаксационной способностью. В одних случаях это — достоинство, в других — недостаток. Возможна достаточно простая модификация сеток путем сополимеризации с использованием таких сомономеров, которые содержат в молекулах лишь одну двойную связь и способны к чередованию в данных условиях (значения констант сополимеризации для мономеров r_1 и r_2 меньше единицы). При этом короткие межузловые карбоцепочки удлиняются, но одновременно уменьшается и объемная концентрация узлов сетки.

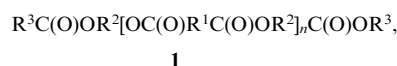
Сам процесс ТРП специфичен: он развивается таким образом, что практически с самого начала полимеризации гомогенная реакционная система превращается в микрогетерогенную (микрогель, нанодисперсию), состоящую из частиц сетчатого полимера, относительно слабо связанных друг с другом проходными цепями. Такие частицы играют роль автономных микрореакторов, в которых и протекает дальнейшая полимеризация. Дискретность частиц сохраняется и по завершении полимеризационного процесса. Этим обусловлена специфическая морфология продуктов ТРП в виде нанодисперсии густосетчатых частиц (зерен), разделенных прослойками редкосетчатого (дефектного) полимера (рис. 2).

Указанные выше особенности осложняют процесс ТРП. Поэтому для расшифровки его механизма потребовались создание специальной методологии и новые теоретические разработки в области радикальной полимеризации. В результате ТРП была выделена как особый случай радикальной полимеризации, не поддающийся интерпретации в рамках общеизвестных представлений.

Можно считать формирование новых представлений о механизме ТРП в основном завершенным к 1977 г.,¹ когда была сформулирована микрогетерогенная модель. Экспе-

риментальной базой этих новых представлений послужила серия систематических исследований кинетики и механизма отверждения ОЭА. Последние оказались очень удобными модельными соединениями для таких исследований, так как метод их синтеза позволяет целенаправленно варьировать в очень широких пределах химический состав и длину олигомерного блока при неизменных концевых группах (метакрильных или акрильных), способных к полимеризации.

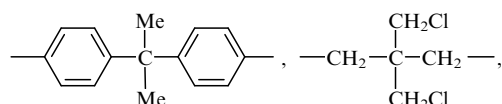
Ниже приведены химические формулы нескольких типов ОЭА, сыгравших роль базовых соединений в процессе установления фундаментальных закономерностей и механизма ТРП. Олигоэфир с ненасыщенными концевыми группами, способные к ТРП, можно описать общей формулой



где заместитель R^1 относится к дикарбоновым насыщенным кислотам, R^2 — к многоатомным спиртам, R^3 — к ненасыщенным монокарбоновым кислотам; $n = 0, 1, 2, \dots$ (предпочтительно $n \leq 2$). Для олигомеров первого типа $\text{R}^2(\text{OH})_2$ — обычно двухатомный спирт $((\text{CH}_2)_m(\text{OH})_2$, $m = 1, \dots, 10$), а $\text{R}^3\text{CO}_2\text{H}$ — обычно акриловая или метакриловая кислота. В качестве $\text{R}^1(\text{CO}_2\text{H})_2$ могут выступать фталевые кислоты, адипиновая, себациновая, тиодивалериановая, угольная (применяют в виде COCl_2); в последнем случае олигоэфирный фрагмент молекулы **1** включает кроме сложнотетраэфирных $(-\text{C}(\text{O})\text{O}-)$ еще и карбонатные $(-\text{OC}(\text{O})\text{O}-)$ группы, обладающие специфическими свойствами. Поэтому ОЭА данного типа выделены в особый класс, названный олигокарбонат(мет)акрилатами.¹² Функциональность в процессе ТРП (f), определяемая числом концевых групп (кратных связей) в молекуле, способных к полимеризации, для данного типа ОЭА равна двум.

В составе ОЭА второго типа вместо диола $\text{R}^2(\text{OH})_2$ в формуле **1** фигурирует полиол $\text{R}^2(\text{OH})_m$, где $m > 2$ (обычно $m = 3$ — глицерин или $m > 3$ — пентаэритрит, ксилит). Функциональность в процессе ТРП для таких ОЭА равна 3 (или больше), соответственно возрастает (по сравнению с ОЭА первого типа) среднеобъемная концентрация узлов макромолекулярной сетки в полимеризате.

Если в соединение **1** путем различных реакций ввести фрагменты



уретановые группы, симметричный триазиновый цикл, фосфорсодержащие группы и металлы,¹¹ то образуются ОЭА третьего типа.

III. Методологическая база для изучения трехмерной радикальной полимеризации

Систематические работы по синтезу разнообразных ОЭА с варьируемой структурой, проводившиеся под руководством А.А.Берлина начиная с 1960 г., стимулировали не только фундаментальные исследования, но и разработку новых (а также усовершенствование известных) экспериментальных методов изучения кинетики и механизма ТРП (включая структурно-физические исследования полимеризатов). Необходимость таких разработок диктовалась тем, что традиционные методы (гравиметрические, dilatометрические, измерение молекулярно-массовых распределений и др.) в случае ТРП неэффективны из-за структурирования реакционной системы на ранних стадиях полимеризации и нерастворимости образующегося полимера.

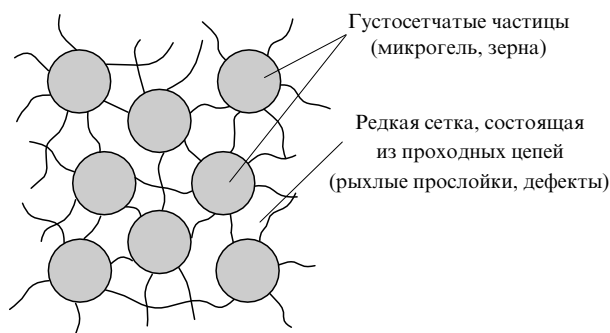


Рис. 2. Морфология продуктов ТРП в виде густосетчатых частиц, разделенных прослойками редкосетчатого полимера.

Наиболее эффективными для исследования кинетики и механизма ТРП, а также для изучения структурно-физических особенностей густосетчатых полимеров оказались такие методы, как калориметрические,^{13–25} спектроскопические,^{13, 23, 26–34} денситометрические,¹³ а также другие методики кинетических измерений.^{13, 24, 35–57}

1. Калориметрия

В настоящее время широко применяют метод прецизионной изотермической микрокалориметрии с использованием калориметров Кальве. При использовании неизотермических калориметров DSC с последующей сложной математической обработкой экспериментальных данных получают менее надежные результаты. Мольные теплоты полимеризации достаточно высоки ($\Delta H = 42–92$ кДж·моль^{–1}) и практически не зависят от конверсии. Поэтому можно с высокой точностью непрерывно регистрировать скорость тепловыделения dQ/dt при полимеризации, отождествляя ее со скоростью процесса

$$W = -\frac{d[M]}{dt} \equiv \frac{dQ}{dt}.$$

Разность начальной и текущей концентраций мономера $[M_0] - [M_t]$ равна количеству выделившегося тепла Q , деленному на ΔH данного мономера. В случае сополимеризации, когда

$$[M] = \sum_i M_i$$

и

$$\Delta H = \sum_i H_i,$$

применение калориметрии для кинетических измерений ограничено азеотропными системами, для которых составы мономерной смеси и сополимера остаются постоянными во время сополимеризации. Например, при сополимеризации соединения M_1 , содержащего стирольные реакционноспособные группы, с соединением M_2 , содержащим метакрильные группы при мольном отношении $[M_1]:[M_2] \simeq 1$, образуется сополимер с чередующимися звеньями (так как константы сополимеризации отвечают условию $r_1 \simeq r_2 < 1$), состав которого не зависит от конверсии. В этом случае мольная теплота сополимеризации может быть рассчитана путем усреднения теплот гомополимеризации обоих мономеров

$$\Delta H = 0.5(\Delta H_1 + \Delta H_2).$$

Тогда

$$[M] = [M_1] + [M_2] = \frac{2Q}{\Delta H_1 + \Delta H_2}$$

и

$$[M_1] = [M_2].$$

Основная часть данных по кинетике ТРП, опубликованных в 1960–2002 гг., была получена с использованием калориметрических методов.

К настоящему времени в области калориметрии ТРП достигнуты значительные успехи, особенно в исследовании быстрых процессов с фотохимическим инициированием. Применение прецизионных малоинерционных фотокалориметров, например дифференциального сканирующего калориметра DSC-7, фотокалориметров Perkin–Elmer, Norwalk, СТ¹⁵ в комбинации с монохроматической фотоприставкой позволяет проводить измерения в секундном диапазоне и, следовательно, регистрировать кинетику быстрых ТРП-процессов не только в стационарном режиме (при включенном

фотоинициировании), но и в режиме пост-эффекта (после выключения фотоинициирования) на любых стадиях полимеризации (особенно в области больших конверсий). Такое сочетание стационарно- и нестационарно-кинетических измерений необходимо для расчетов констант скоростей элементарных стадий роста и обрыва цепей (соответственно k_p и k_t) как функции от конверсии (C). Результаты такого рода расчетов являются составной частью базы данных, необходимых для макромолекулярного дизайна.

Следует отметить, что первые работы, авторами которых были экспериментально измерены параметры $k_p = f(C)$ и $k_t = \varphi(C)$ при ТРП (на примере ОЭА) появились в 1960-х годах.^{13, 24, 25}

2. ИК-Спектроскопия

На второе место после калориметрии по возможностям в области кинетических исследований ТРП в настоящее время вышел ИК-спектроскопический метод определения текущей концентрации двойных связей. В варианте RTIR (Real-Time Infrared) этот метод (спектрометры модели 1430, Perkin-Elmer, Norwalk, CR) оказался еще более быстродействующим, чем фотокалориметрический. С его помощью можно решать те же проблемы стационарной и нестационарной кинетики за еще более короткое время. Например, в случае акрилатов удалось осуществить очень быстрые измерения (20 спектров за секунду)[§] текущей концентрации двойных связей по пику 811 см^{–1} (см.²⁶). Основной источник погрешности в ИК-спектроскопии применительно к ТРП — искажение формы спектра с ростом конверсии из-за структурирования матрицы, что равносильно изменению градуировки по ходу превращения. Обычно эту проблему удается в той или иной степени нивелировать путем выбора в качестве базиса спектральных линий, наименее подверженных искажению при увеличении степени превращения.

3. Денситометрия

Удобными в условиях ТРП оказались денситометрические методы кинетических измерений, особенно в варианте флотации и титрования. Денситометрические методы основаны на увеличении плотности полимеризационной системы с ростом конверсии от плотности мономера до плотности полимера. Разность этих величин составляет 10–20% от плотности исходной системы. Рост плотности с увеличением степени превращения линейный. Отклонения от линейности могут возникнуть лишь при большой конверсии в случае очень густых сеток и больших скоростей ТРП. В таких условиях физические процессы структурной релаксации могут запаздывать по сравнению с химической реакцией присоединения, сопровождающейся контракцией. Очевидно, что такое осложнение присуще также и dilatометрии, основанной на измерении контракции полимеризационной системы в ходе ТРП.²⁴

4. Другие методы кинетических измерений

Такие методы, как гравиметрический, химический анализ (определение концентрации двойных связей),³⁵ dilatометрический и некоторые другие, отлично зарекомендовали себя при изучении радикальной полимеризации. Однако для исследования ТРП потребовалась их существенная модификация. Первые два метода оперируют с мономером, выде-

§ В пленарном докладе К.Декера (C.Decker. *Photopolymerization of functionalized oligomers*), прочитанном на восьмой международной конференции по химии и физикохимии олигомеров (9–14 сентября 2002 г., Москва–Черноголовка), сообщено об увеличении этого числа до 50 спектров за 1 с.

ленным из реагирующей системы. Они нуждаются в модификации процедуры выделения, так как традиционное осаждение полимера невозможно из-за структурирования, а экстракция может оказаться неполной из-за наличия «подвешенных» двойных связей. Поэтому стадии выделения должна предшествовать стадия деструктурирования³⁶ (очень трудоемкий и недостаточно селективный процесс разрушения межцепных сшивок, например путем гидролиза, если в сшивках имеются сложноэфирные или другие связи, разрушающиеся при гидролизе). Классический вариант дилатометрического метода для исследования ТРП непригоден из-за потери текучести системы на ранних стадиях полимеризации (при конверсии менее 1%). Применяют дилатометры особой конструкции, например в виде длинных тонких стеклянных трубок (диаметром 2–3 мм, высотой 500–1000 мм), эластичные дилатометры и др. Наиболее удачной оказалась очень сложная по аппаратному оформлению дифференциальная дилатометрическая установка²⁴ с двумя эластичными ячейками и прецизионным датчиком перемещений типа механотрона. С помощью именно этой установки были осуществлены первые нестационарно-кинетические измерения процессов ТРП и определены зависимости $k_p = f(C)$ и $k_t = \varphi(C)$.^{13, 25}

В последнее время получили распространение и специфические методы, в которых развитие ТРП регистрируют по косвенным признакам, связанным с нарастанием вязкости, замораживанием молекулярной подвижности компонентов реакционной системы, например непрореагировавшего мономера (метод ЯМР^{37, 38}) или добавок веществ, специально введенных в качестве молекулярного зонда (флуоресцентные методы^{40–43}). Также в качестве молекулярного зонда используют вещества, способные изомеризоваться в ТРП-системе.⁴⁴ Если объем активации при изомеризации достаточно велик, то скорость изомеризации может служить мерой свободного объема в полимеризационной системе и, следовательно, косвенно характеризовать конверсию.

Применение в качестве фотохромных зондов таких изомеризующихся веществ, как азобензол и стильбен, позволило не только отслеживать увеличение конверсии в ходе ТРП, но и судить о характере функции распределения свободного объема в системе, а также идентифицировать микрогетерогенную структуру образующейся полимерной сетки.⁴⁴

Особую роль при изучении механизма ТРП играют методы, базирующиеся на светорассеянии, так как они позволяют наблюдать эволюцию структурной микрогетерогенности в ходе ТРП.^{11, 45–53} Для оценки размеров сильно разветвленных макромолекул и микрогелей в предгелевом состоянии используют методы статического и динамического светорассеяния.^{20, 22, 54}

5. Метод ЭПР

Свободные радикалы R^* в структурированных реакционных средах характеризуются большими временами жизни (τ_R), поэтому при ТРП возможно прямое (непосредственное) измерение концентраций R^* методом ЭПР.^{11–13, 45, 50, 57–70} Использование ЭПР оказалось наиболее эффективным для следующих направлений: изучение кинетики накопления^{11, 13, 45, 61, 62} и гибели^{11–13, 45, 63} свободных радикалов и структурно-физические исследования.^{11, 45, 50, 65–70}

а. Исследование кинетики накопления свободных радикалов в нестационарном режиме

При термическом разложении инициаторов (органических пероксидов) в частично отвержденных ОЭА (при конверсии 30–70%) удается подобрать такие температуры эксперимента, при которых за 10–20 мин методом ЭПР можно

регистрировать кинетику накопления R^* , описываемую для нестационарного режима классической формулой

$$[R^*] = \sqrt{\frac{W_i}{k_t}} \operatorname{th}(\sqrt{W_i k_t} t).$$

При малых временах

$$t \leq \frac{0.3}{\sqrt{W_i k_t}}$$

эта формула аппроксимируется соотношением

$$[R^*] \simeq W_i t,$$

а при больших временах

$$t > \frac{1}{\sqrt{W_i k_t}}$$

соотношением

$$[R^*] \simeq \sqrt{\frac{W_i}{k_t}},$$

что позволяет рассчитать на основе полученных экспериментальных данных W_i и k_t . Если инициатор и температура выбраны таким образом, что после достижения стационарного значения $[R^*]$ наблюдается медленный (при больших временах) спад $[R^*]$ из-за расхода инициатора, то зная кинетику этого спада, можно дополнительно найти константу скорости термического распада инициатора k_d . В этом случае можно оценить и эффективность инициирования

$$f = \frac{k_i}{k_d} = \frac{W_i}{[I]k_d},$$

где $[I]$ — концентрация инициатора, k_i — константа скорости инициирования, определяемая соотношением

$$W_i = k_i[I].$$

Таким образом, этот метод позволяет определить величины k_i , k_d , k_t и f при ТРП в случае большой конверсии и, соответственно, оценить влияние структурирования на процессы инициирования и обрыва цепей. Оказалось, что для ОЭА с ростом конверсии от 0 до 70–90% величина k_t уменьшается в 10^6 – 10^7 раз, а f — в 25–50 раз в случае органических пероксидов и в 250–500 раз в случае инициаторов типа азонитрилов.^{11, 13, 45, 61, 62}

б. Исследование кинетики гибели накопленных свободных радикалов

При исследовании кинетики гибели накопленных (уловленных) свободных радикалов применяют фотохимическое или радиационное иницирование, чтобы избежать нежелательного термического генерирования R^* в ходе измерений ЭПР. С помощью метода ЭПР установлены важные закономерности. Во-первых, найдено, что кинетика гибели R^* описывается сложной зависимостью

$$[R^*] = f(t),$$

график которой имеет изломы в точках $t_1, t_2, \dots, t_i$ ($i = 2-4$). В промежутках между изломами кинетика хорошо описывается классическим выражением

$$-\frac{d[R^*]}{dt} = (k_i)_i [R^*]^2,$$

где $k_{t1} > k_{t2} > \dots > k_{ti}$. Во-вторых, численное значение k_{t1} коррелирует с величиной конверсии, а также зависит от природы молекул исходного сеткообразующего мономера (олигомера). Главную роль в этих корреляциях играют факторы, контролирующие гибкость олигомерных блоков. Последние служат в макромолекулярной сетке межузловыми цепями, соединяющими длинные карбоцепи (т.е. играющими роль межцепных сшивок). Основные из этих факторов — длина олигомерного блока и наличие в нем межатомных связей с пониженными барьерами вращения (например, замещение групп С—С на С—О—С приводит к увеличению гибкости). Анализ кинетики гибели уловленных R^* не только позволяет исследовать механизм ТРП, но также дает возможность получить структурно-физическую информацию: изломы на кривых $[R^*] = f(t)$ свидетельствуют о микронеоднородности густосетчатой полимерной матрицы, а численные значения k_{t1} служат мерой релаксации сетчатой структуры на молекулярном уровне.^{11–13, 45, 63}

в. Метод синхронного сопоставления непрерывно регистрируемых кинетических кривых $[R^*] = f_1(t)$ и $W = f_2(t)$

Для измерения скорости полимеризации

$$W = f_2(t)$$

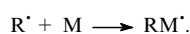
применяют любой непрерывный метод (предпочтительно метод прецизионной кинетической калориметрии). Поскольку

$$W = k_p[R^*][M],$$

то текущую концентрацию свободных радикалов — носителей цепи в реакционной системе — можно рассчитать из текущей скорости ТРП и текущей концентрации мономера $[M]$ как

$$[R^*]_2 = \frac{W}{k_p[M]}.$$

Значение $[R^*]_2$ может оказаться сколь угодно заниженным по сравнению со значением $[R^*]_1$, найденным методом ЭПР, так как $[R^*]_2$ — это концентрация только тех радикалов, которые в данный момент способны участвовать в реакции роста цепи



Если какая-то доля радикалов к этому моменту по каким-либо причинам утратила способность участвовать в реакции (например, вследствие «замуровывания» в густосетчатой полимерной матрице), то синхронное сопоставление результатов измерений $[R^*]_1$ методом ЭПР с результатами расчетов с использованием кинетических данных $[R^*]_2$ позволяет определить долю утративших активность радикалов

$$\gamma_R = \frac{[R^*]_1 - [R^*]_2}{[R^*]_1},$$

в широком интервале конверсий и, соответственно, установить закономерности изменения γ_R в ходе ТРП. В случае диметакрилатов величина γ_R резко возрастает по достижении определенного (критического) значения конверсии. Это значение в зависимости от гибкости молекул диметакрилатов при умеренных температурах (20–70°C) лежит в интервале от 10 (для очень жестких) до 50% (для очень гибких). С повышением температуры значение критической конверсии возрастает.^{11, 13, 45}

г. Структурно-физические исследования с применением ЭПР

При использовании парамагнитного зондирования продуктов ТРП с применением в качестве зонда нитроксильных стабильных радикалов, вводимых извне путем сорбции из паров, наблюдается⁶⁵ суперпозиция спектров ЭПР двух типов: узкого (2945.2–3024.8 А·м⁻¹) и широкого (5412.8–5651.6 А·м⁻¹). Этот факт интерпретируют как проявление микронеоднородности продуктов ТРП: узкий сигнал отвечает дефектным микрообластям с разреженной сеткой (с пониженной концентрацией узлов) и, соответственно, с более высокой подвижностью молекул зонда (время корреляции $\tau_c \ll 10^{-7}$ с); широкий сигнал — микрообластям с низкой молекулярной подвижностью ($\tau_c \geq 10^{-7}$ с). При изменении температуры в широких пределах (от –195° до +150°C) в определенном температурном интервале $\Delta T = T_2 - T_1$ (переходная область) с повышением температуры растет интенсивность узкого сигнала за счет уменьшения интенсивности широкого вплоть до полного исчезновения последнего на верхней границе ΔT (при T_2). Выше T_2 наблюдается только узкий сигнал. Ниже T_1 , наоборот, наблюдается только широкий сигнал. Состояние, отвечающее широкому сигналу, интерпретировано как стеклообразное, узкому — как высокоэластическое, а ΔT — как область α -перехода. В рамках такой интерпретации соотношение интенсивностей (I_1) узкого и широкого (I_2) сигналов в области их суперпозиции (ΔT) характеризует отношение суммарных микрообъемов, находящихся в высокоэластическом и стеклообразном состояниях

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{\sum_1^m \Delta V_i}{\sum_2^n \Delta V_i},$$

где ΔV_i — объем i -ой микрообласти; m , $(n - m)$ и n — число высокоэластических и стеклообразных микрообластей и их сумма соответственно; $\sum_1^n \Delta V_i$ — полный объем системы.

Очевидно, что плавное изменение I_1/I_2 в очень широком интервале ΔT (несколько десятков градусов) возможно только в случае, если микронеоднородная система состоит из большого набора подсистем (микрообластей ΔV_i), включающего n различных типов ΔV_i , каждый из которых имеет собственную (локальную) температуру стеклования T_{gi} , последовательно изменяющуюся в ряду $\Delta V_1, \Delta V_2, \dots, \Delta V_n$, например $T_{g1} > T_{g2} > \dots > T_{gn}$. Если n достаточно большое число, то изменение I_1/I_2 будет плавным (без скачков). Очевидно, что величина ΔT соответствует разности $T_{g1} - T_{gn}$ и, следовательно, характеризует степень микронеоднородности продуктов ТРП (n — число типов подсистем ΔV_i , различающихся значениями T_{gi} ; ΔV_i с большей степенью сшивания имеют более высокие локальные температуры T_{gi}).

Для ОЭА оценены⁶⁵ величины ΔT и прослежена их эволюция в процессе ТРП. Установлено, что степень микронеоднородности, которая характеризуется параметром ΔT , возрастает с увеличением конверсии, но лишь до определенного предела, достигаемого при $C \simeq 50\%$.

Другие оригинальные варианты применения ЭПР для структурно-физических исследований продуктов ТРП, в том числе радиационное и диффузионное зондирование, описаны в монографиях^{11, 45} и в оригинальных публикациях^{50, 66–69}.

Простой метод идентификации структурной неоднородности густосетчатых сополимеров метилметакрилата с этиленгликольдиметакрилатом (ЭГДМА) предложен в рабо-

те⁷⁰. Накопленные в полимерной сетке радикалы использовали для исследования методом ЭПР глубины проникновения молекул кислорода. Было обнаружено, что коэффициент проницаемости максимален при содержании ЭГДМА ~ 70 мас.%, это указывает на то, что «пористость» сетки возрастает с увеличением концентрации и достигает максимума при указанном содержании ЭГДМА.

Данный метод можно рассматривать как диффузионное зондирование молекулами кислорода, он позволяет идентифицировать микронеоднородности очень малого размера.

6. Метод ЯМР

Ядерный магнитный резонанс оказался эффективным методом исследования химической структуры, молекулярной подвижности и межмолекулярного взаимодействия в высокомолекулярных соединениях. Однако для продуктов ТРП его применение ограничено из-за их нерастворимости и неплавкости. Из небольшого числа вариантов ЯМР наиболее эффективными оказались импульсный ЯМР, ЯМР широких линий и ЯМР ¹³C высокого разрешения с кросс-поляризацией и вращением под магическим углом.^{37, 38, 43, 45, 59, 71–73}

Методом импульсного ЯМР для полимеров ОЭА обнаружено,⁷¹ что кинетика спада намагниченности включает как минимум две моды (быструю и медленную), вклады которых можно достаточно точно разделить вследствие большого различия времен их релаксации. При анализе кинетики спада намагниченности для ряда образцов с различной конверсией сделан вывод о микрогетерогенном характере полимеризационной системы, начиная с малых конверсий и вплоть до завершения ТРП.

С помощью метода ЯМР широких линий обычно находят температурную зависимость второго момента линий спектра ЯМР в широком интервале температур. Анализ этой зависимости позволяет судить о наличии релаксационных переходов и оценивать соответствующие энергии активации. При исследовании модельного набора полимеров ОЭА с заданным изменением структуры обнаружены фундаментальные закономерности.^{45, 72} При исследовании подобного набора полимеров ОЭА методом ЯМР ¹³C высокого разрешения с кросс-поляризацией и вращением под магическим углом получены данные о конфигурации звеньев в полимерной сетке и о структурной микронеоднородности, проявляющейся в уширении спектральных линий.

7. Физико-механические и термомеханические методы

При деформации (ε) продуктов ТРП в режиме одноосного сжатия с невысокими скоростями ($\dot{\varepsilon} = 10^{-4} - 10^{-3} \text{ с}^{-1}$) можно регистрировать профили деформационных кривых в интервале $0 \leq \varepsilon \leq 0.5$, включающем область перехода от «гуковской» деформации к вынужденно-эластической. Анализ профилей деформационных кривых в этой переходной области позволяет делать обоснованные выводы о структурных особенностях густосетчатых полимеров, включая микрогетерогенность. Для аналогичного анализа пригодны и термомеханические кривые $\varepsilon = f(T)$ в области α -перехода.

В случае ОЭА физико-механические и термомеханические измерения проводили на прецизионных установках специальной конструкции,⁷⁴ которая предназначена для исследования мини-образцов (массой ~ 0.1 г). С помощью таких измерений исследовано большое число ОЭА различного типа, включая и ОЭА, синтез которых возможен только в лабораторных условиях и в малых количествах.

Физико-механические измерения в динамическом варианте также эффективны для структурных исследований продуктов ТРП. В этом случае анализируют спектры времен релаксации. Установлено, что степень микрогетерогенности

структуры коррелирует с шириной спектров в определенной частотной области.⁷⁵

8. Применение пульсирующего излучения для нестационарно-кинетического исследования трехмерной радикальной полимеризации

Новый перспективный метод определения констант скоростей элементарных актов роста полимерных цепей основан на применении пульсирующего когерентного излучения (источник — лазер) для фотоинициированной полимеризации с последующим анализом молекулярно-массового распределения образующегося полимера (гель-хроматография).^{76, 77}

Для ТРП этот метод можно использовать только на самых ранних стадиях полимеризации до достижения гелевой точки, пока образующийся сильно разветвленный полимер еще способен растворяться в хроматографических элюентах.

Тем не менее измерения k_p даже в этом узко ограниченном интервале конверсии ($C \leq 1\%$ при полимеризации в блоке, $C \leq 10\%$ — в растворе) имеют большое значение, так как позволяют судить о влиянии степени разветвленности растущих полимерных цепей на их реакционную способность. А это одна из фундаментальных проблем ТРП.

9. Комплексные методики

Трехмерная радикальная полимеризация включает одновременно протекающие химическое превращение (радикальную полимеризацию) и ряд физических превращений (агрегацию, микросинергизм и др.), активно воздействующих на химический процесс. Поэтому наиболее эффективны для исследования ТРП комплексные методики, позволяющие проводить как кинетические измерения, так и идентификацию этапов структурной эволюции по ходу полимеризации или выявлять структурные особенности конечных полимерных продуктов.^{11, 15, 20–23, 34, 35, 39, 43, 45, 48, 50, 53, 54, 66–69, 78–86}

Успехи в исследовании механизма ТРП и его главной особенности — микрогетерогенности — обусловлены в основном разработкой и применением методического комплекса, включающего более десяти кинетических и структурно-физических методов.^{11, 45, 53} Например, чтобы получать структурно-физическую и кинетическую информацию непосредственно в ходе полимеризации, были разработаны такие комбинированные приемы, как применение спектротурбидиметрии в комплексе с калориметрией, использование калориметра-диэлькометра, молекулярных меток и проведение ИК-спектроскопического мониторинга кинетики трехмерной сополимеризации.^{48, 78–82} В ряде случаев комбинировали не только известные методы, а разрабатывали оригинальные, не имеющие аналогов. К таким методам относится обнаружение локального микроперераспределения инициатора путем радиационного зондирования в комбинации с диффузионным зондированием молекулами парамагнитного NO.^{11, 45, 50, 66–69}

Исследования ТРП при помощи комплексных методов в настоящее время интенсивно развиваются.^{15, 20–23, 34, 35, 39, 43, 54, 83–86}

IV. Кинетические особенности трехмерной радикальной полимеризации

1. Закономерности полимеризации в структурированной полимеризационной системе при большой конверсии

Все процессы ТРП развиваются по однотипной схеме. Начальная скорость полимеризации W_0 не постоянна даже в очень узком интервале конверсий $0 < C < 5\%$, она практи-

чески сразу же увеличивается с ростом C . При определенном значении $C = C_{\max}$ скорость становится максимальной $W_{\max}$, после чего начинается резкое автоторможение ТРП до полной остановки при $C = C_{\lim} < 100\%$. Очевидно, что и автоускорение на первой стадии ТРП при $0 < C \leq C_{\max}$, и автоторможение на второй стадии при $C_{\max} < C \leq C_{\lim}$ следует трактовать в рамках диффузионной кинетики: по мере замораживания диффузионной подвижности реагентов в образующейся сетчатой структуре реакционной среды сначала более быстрые элементарные акты (обрыв цепи, k_t), а затем и более медленные (рост цепи, k_p) становятся диффузионно контролируруемыми. Поэтому вследствие падения эффективной величины k_t сначала развивается автоускорение, а затем из-за уменьшения эффективной величины k_p начинается автоторможение.

Можно провести аналогию с широко известным явлением гелевого эффекта, возникающим при обычной линейной полимеризации ряда мономеров (например, метилметакрилата (ММА)) в массе и также приводящим к последовательности автоускорения – автоторможения. Физические причины здесь одни и те же: замораживание диффузионной подвижности реагентов до уровня, когда элементарные реакции становятся диффузионно-контролируемыми и эффективные значения их констант скоростей начинают уменьшаться с ростом диффузионных затруднений. Различен лишь механизм торможения диффузионной подвижности, что приводит к значительным количественным отличиям для ТРП при полной качественной аналогии.

При линейной полимеризации двойные связи до самого конца полимеризационного процесса остаются в составе мономера. Поэтому диффузионный контроль процессов с участием молекул мономера (рост цепи) наступает лишь на очень глубоких стадиях полимеризации, когда полимер-мономерная смесь начинает переходить в стеклообразное состояние. При ТРП исходные молекулы содержат две и более двойных связи. Присоединение одной из них к растущему сетчатому каркасу приводит к появлению «подвешенных» двойных связей с резко ограниченной подвижностью. Поэтому не только обрыв, но и рост цепи при ТРП становится диффузионно-контролируемым уже при небольшой конверсии. Это приводит к замедлению автоускорения. Если сравнить темпы развития автоускорения для ММА и диметакрилатов (ДМА), то наблюдается следующая картина: отношение $W_{\max}/W_0$ для ММА выше в 10–20 раз, чем для ДМА, а dW/dC на участке с максимально высоким темпом развития автоускорения превосходит аналогичную величину для ДМА в 100–200 раз, а сама величина dW/dC с ростом конверсии резко возрастает (для ДМА dW/dC практически постоянна во всем интервале автоускорения $0 < C < C_{\max}$).

Специфический механизм торможения диффузионной подвижности при ТРП проявляется также в специфических кинетических закономерностях, касающихся корреляции реакционной способности исходных молекул с их физическими (конформационными) свойствами (длина молекулы, величина барьеров вращения составляющих атомных групп). Эти закономерности отслежены на большом числе объектов ТРП типа ОЭА, способ синтеза которых позволяет варьировать в очень широких пределах структуру молекул. При этом можно отдельно варьировать какой-то один параметр, например длину, оставляя неизменными все другие параметры (природу групп, способных к полимеризации; природу групп, определяющих барьеры внутреннего вращения и в конечном итоге гибкость). Либо же, наоборот, можно варьировать только величину барьеров внутреннего вращения при неизменных других параметрах. Установлено, что при определенном строении реакционных центров (двойных связей) реакционная способность реагентов ТРП, которая при

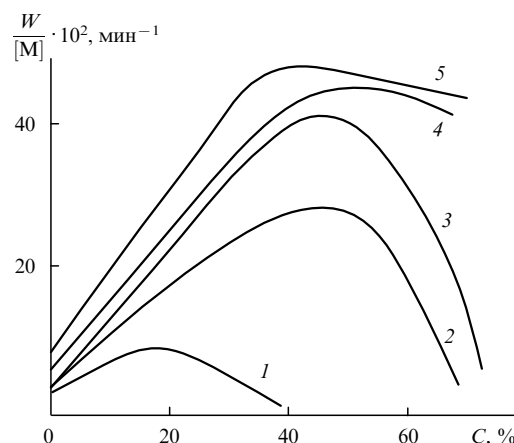


Рис. 3. Кинетика полимеризации однотипных молекул, различающихся длиной (1, 2, 4, 5) и величиной внутренних барьеров вращения молекул при соизмеримых длинах (2, 3). $T = 70^\circ\text{C}$, инициатор — пероксид бензоила (1 мас. %).

Объекты ТРП: $M-(CH_2)_n-M$, $n = 4$ (МБ; кривая 1), $n = 10$ (МД; кривая 2); $M(CH_2)_2O(CH_2)_2O(CH_2)_2M$ (ТГМ-3; кривая 3); $M[(CH_2)_2O(CH_2)_2O(C)Z-C(O)O]_n(CH_2)_2O(CH_2)_2M$, $n = 1$ (МДФ-1; кривая 4), $n = 2$ (МДФ-2; кривая 5). Здесь и на рис. 4 M — атомная группа $CH_2=C(CH_3)C(O)O$; Z — фрагмент ортофталата.

$T = \text{const}$ характеризуется параметрами W , $W_{\max}$, $C_{\max}$ и $C_{\lim}$ (где W — текущая скорость полимеризации в интервале $W_0 < W < W_{\max}$), возрастает с удлинением олигомерных блоков исходных молекул и увеличением их гибкости. Зависимость от реакционной способности указанных выше физических (конформационных) свойств исходных молекул резко увеличивается с ростом конверсии; наиболее чувствительными параметрами являются $W_{\max}$, $C_{\max}$ и особенно $C_{\lim}$.

Кинетические особенности ТРП иллюстрируют рис. 3–7. Реакционная способность выражена через приведенную скорость $W/[M]$ ($[M]$ — текущая концентрация мономера, которую измеряли при помощи малоинерционного кинетического калориметра специальной конструкции (рис. 3) и прецизионного кинетического калориметра Кальве марки ДАК-1-1 (рис. 4–7)). Параметры, связанные с природой самих мономеров (олигомеров) — длины цепочки, соединяющей концевые метакрильные группы (олигомерный блок) и барьеры внутреннего вращения атомных групп олигомерного блока — контролируют подвижность межузловых цепей макромолекулярной сетки, образующейся в ходе ТРП. Именно олигомерные блоки становятся одной из трех межузловых цепей трифункциональных узлов после того, как прореагируют обе метакрильные группы диметакрилата. Поскольку две другие межузловые карбоцепочки являются предельно короткими и жесткими, то именно третья цепь обеспечивает релаксацию узлов, контролирующую молекулярную подвижность густосетчатой структурированной реакционной среды. Кривые 1, 2, 4, 5 на рис. 3 относятся к однотипным (с одинаковым набором барьеров вращения) ДМА с последовательно увеличивающейся длиной олигомерного блока. Реакционная способность резко возрастает в той же последовательности, особенно на глубоких стадиях превращения, так что предельная конверсия для ДМА с самым коротким олигомерным блоком $C_{\lim} \rightarrow 40\%$ (кривая 1), а при достаточном удлинении цепи (кривые 4 и 5) автоторможение на глубоких стадиях практически исчезает и $C_{\lim} \rightarrow 100\%$. Кривые 3 и 4 относятся к ДМА с близкими длинами олигомерных блоков, но различающихся набором барьеров внутреннего вращения. В диметакрилате декан-

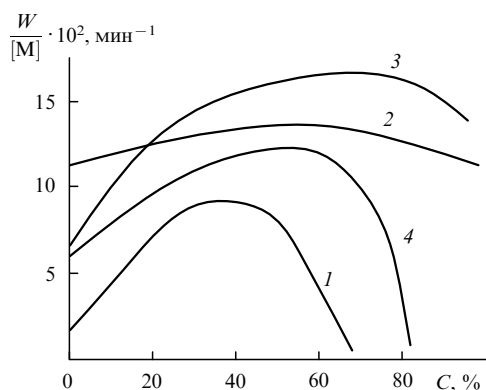


Рис. 4. Кинетика сополимеризации разнотипных молекул. 1 — гомополимеризация ТГМ-3, 2 — гомополимеризация МДФ-8; 3 — сополимеризация ТГМ-3 и МДФ-8 при массовом соотношении 1:1; 4 — гомополимеризация соединения МГФ-9 формулы $M(CH_2CH_2O)_3(O)C-Z-C(O)(OCH_2CH_2)_3M$, моделирующего сополимеризационную систему по количеству двойных связей. $T = 50^\circ C$, инициатор — дициклогексилпероксидкарбонат (ЦПК), $[ЦПК] = 1$ мас. %.

диола (кривая 2) относительно слабо заторможены лишь две сложэфирные группы. В диметакрилате триэтиленгликоля (ТГМ-3, кривая 3) к ним прибавляются еще слабо заторможенные вращения простых эфирных связей, и в итоге происходит увеличение реакционной способности на глубоких стадиях ТРП.

На рис. 4 представлены данные по влиянию на ТРП нетривиальных факторов, также связанных с физическими свойствами реакционной среды. Оказывается, реакционная способность бинарных смесей диметакрилатов с разной длиной молекул имеет не промежуточное значение между величинами реакционной способности каждого из компонентов, а превышает высший из них (!): сравните кривые 1, 2 и 3. Кривая 4 относится к специально выбранному диметакрилату с такой длиной олигомерного блока, которая равна усредненной длине в бинарной смеси (при этом уравниваются и номинальные объемные концентрации узлов образующейся

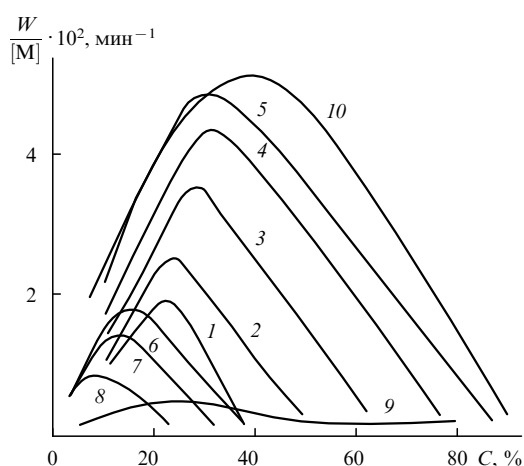


Рис. 5. Влияние инертных растворителей на кинетику ТРП на примере ТГМ-3.

Содержание ТГМ-3 в растворе, об. %: 100 (1), 80 (2), 60 (3), 50 (4), 40 (5), 90 (6), 80 (7), 70 (8), 30 (9), 40 (10). $T = 40^\circ C$, $[ЦПК] = 2.6 \cdot 10^{-3}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$; растворитель: 2–5 — бензол, 6–9 — гептан, 10 — ацетонитрил.

макромолекулярной сетки, равные концентрации двойных связей в исходной смеси). Видно, что в этом случае реакционная способность принимает промежуточное значение и необычный эффект, свойственный смеси молекул разной длины, исчезает.

Влияние внешних факторов, не связанных с природой исходных олигомерных молекул, а именно, разбавление реакционной среды инертными растворителями, добавки ингибиторов и поверхностно-активных веществ (ПАВ), иллюстрируется рис. 5–7. Видно, что хорошие растворители (имеется в виду термодинамическое сродство) увеличивают реакционную способность, а плохие (в данном случае гептан) — уменьшают. Видимо, это связано с тем, что вследствие микрогетерогенности рост цепей диффузионно лимитируется уже на ранних стадиях полимеризации. Поэтому хорошие растворители препятствуют микрогетерогенизации реакционной системы, а плохие, способствуют агрегации цепей и, следовательно, усиливают микрогетерогенизацию.

На рис. 6,а приведены кинетические зависимости, отражающие влияние достаточно сильного ингибитора (X) — бензохинона, имеющего константу скорости линейного обрыва цепей, в ~ 4 раза превышающую константу скорости роста цепей. Вследствие такого различия констант скоростей X полностью расходуется на ранних стадиях ТРП. Концентрация X была проварьирована, причем к каждой [X] подби-

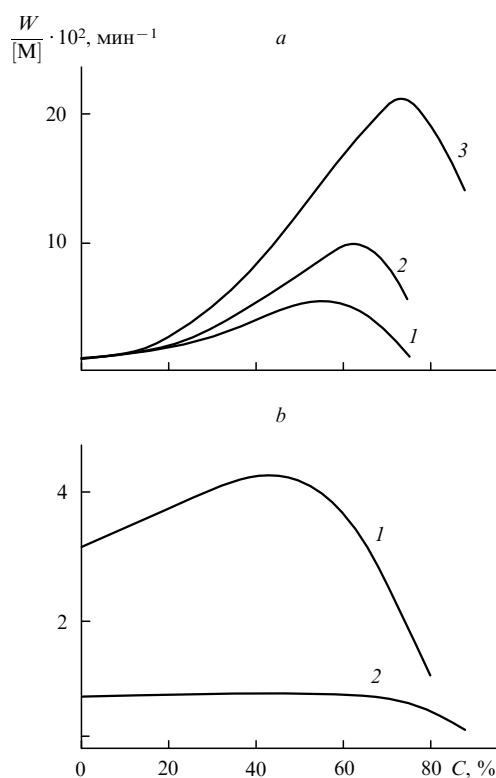


Рис. 6. Влияние на кинетику ТРП структурных дефектов, образующихся при обрыве растущих полимерных цепей на ингибиторах.

а — полимеризация МГФ-9 при фиксированном мольном соотношении инициатор (ЦПК)/ингибитор (бензохинон) = 1:1; возрастающая абсолютная концентрация инициатора и ингибитора, мас. %: 1 — 2, 2 — 4, 3 — 6; $T = 35^\circ C$;

б — полимеризация ТГМ-3 в присутствии ингибиторов (тринитротолуол, ТНТ), действующих на всем протяжении процесса ТРП; $T = 60^\circ C$, инициатор — динитрил азоизомасляной кислоты (ДАК), $[ДАК] = 0.02$ моль $\cdot$ л $^{-1}$; $[ТНТ] = 5 \cdot 10^{-3}$ (1), $3 \cdot 10^{-2}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$ (2).

ралась такая концентрация инициатора, чтобы реакционная способность на начальных стадиях ТРП оказалась одинаковой (см. кривые 1–3 при $C < 20\%$). Резкое различие реакционной способности с ростом C нельзя объяснить, если не принять во внимание микрогетерогенный характер ТРП. Действительно, микрогетерогенизация в присутствии X протекает таким образом, что чем выше концентрация X , тем больше число одновременно работающих автономных микрореакторов (N) в реакционной системе^{11,45}

$$N_{\text{lim}} = \frac{(k_X[X])^2}{(f-1)k_p^2[M]_0}.$$

Соответственно и располагаются кривые 1–3: чем выше $[X]$, тем больше реакционная способность.

Зависимости, представленные на рис. 6, б, иллюстрируют влияние ингибиторов другого типа с относительно низкой величиной k_X ($k_X < k_p$), которые действуют в течение всего процесса, а не только на начальных стадиях ТРП. В этом случае квадратичный обрыв цепей $R + R$, лимитированный диффузией из-за больших размеров R (макрорадикалы, часть которых уже связана с сеткой), заменен на линейный обрыв $R + X$ с участием малых (высокоподвижных) молекул X , диффузионный контроль которого выражен в гораздо меньшей степени. Поэтому при определенной концентрации X (кривая 2) кинетика, характерная для ТРП (автоускорение – максимум – автоторможение), трансформируется так, что стадия автоускорения полностью исчезает, а стадия автоторможения сдвигается в область очень больших C .

На рис. 7 представлены результаты экспериментов по подавлению микрогетерогенизации за счет добавок ПАВ. Эти соединения препятствуют процессу агрегации, являющимся начальной стадией формирования микрогетерогенных частиц (микрогеля). Кроме того, автоторможение на глубоких стадиях ТРП в рамках микрогетерогенного механизма также интерпретируется как результат агрегации частиц микрогеля.^{11,45} Использованы три типа ПАВ, и во

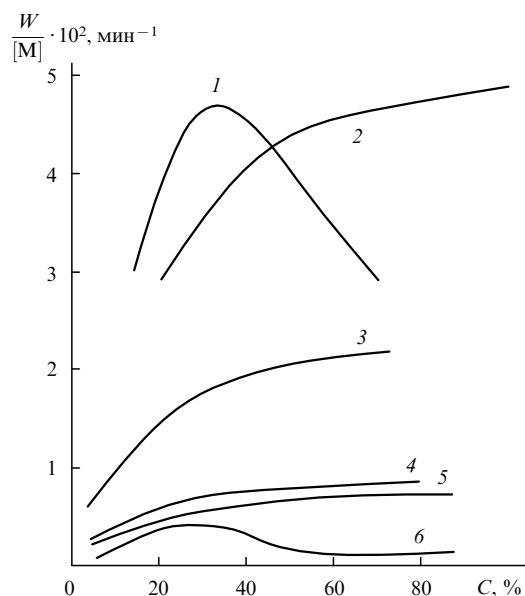


Рис. 7. Кинетика полимеризации ТГМ-3 в растворе со стабилизирующими добавками.

Добавки: 1–3 — ацетонитрил, 40% ТГМ-3; 4–6 — гептан, 30% ТГМ-3; $T = 40^\circ\text{C}$, $[\text{ЦПК}] = 2.6 \cdot 10^{-3}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$. Добавка и ее концентрация, мас. %: 1, 6 — без добавки; 2 — коллоксиллин, 0.1; 3 — линолеиновая кислота, 0.2; 4 — полиизопрен, 0.4; 5 — ПАВ, 0.5.

всех случаях добавками ПАВ удается полностью устранить стадию автоторможения.

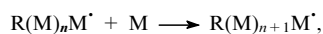
Таким образом, кинетические закономерности на глубоких стадиях ТРП определяются конформационными свойствами исходных полифункциональных мономеров (олигомеров), такими как длина молекулы и барьеры внутреннего вращения, и воздействием реакционной среды (разбавители, ПАВ, добавки ингибиторов), влияющим на процессы агрегации полимерных цепей и частиц микрогеля, а также на длину первичных полимерных цепей (ингибиторы с $k_X > k_p$) и на характер обрыва цепей (ингибиторы с $k_X < k_p$). Реакционная способность системы на начальных стадиях ТРП (с начальной скоростью W_0) при $C \rightarrow 0$ (неструктурированная система) определяется другими факторами.

2. Начальные стадии трехмерной радикальной полимеризации

При очень малой конверсии ($C < 5\%$) реакционная способность олигомеров, характеризующаяся величиной W_0 , как правило, зависит от вязкости реакционной системы: чем выше вязкость, тем больше W_0 .^{11,13,45,87,88} Как и в случае реакционной способности при большой конверсии, главную роль играют физические, а не конформационные свойства исходных олигомерных молекул — те, которые контролируют уровень межмолекулярных взаимодействий (ММВ) в реакционной системе. Речь идет о наличии в молекулах центров сильных ММВ, способных образовывать водородные, диполь-дипольные и другие лабильные связи. Такими центрами могут служить и кооперированные углеводородные группы, для каждой из которых характерны лишь очень слабые дисперсионные взаимодействия (например, метиленовые группы $-(\text{CH}_2)_n-$ при $n > 4$ вступают в ММВ с энергией $E > 17$ кДж $\cdot$ моль $^{-1}$, соизмеримой с энергией водородных связей, а фенильные группы — с $E = 29 - 33.5$ кДж $\cdot$ моль $^{-1}$). Как правило, вязкость реакционной системы при малых конверсиях контролируется именно способностью к ММВ молекул исходных олигомеров. Влияние вязкости на W_0 тривиальное: обрыв цепей в случае ТРП даже при $C \rightarrow 0$ лимитируется диффузией, а последняя — вязкостью. Чем выше вязкость, тем меньше значение эффективной константы k_t и, следовательно, тем больше W_0 . Корреляция W_0 с вязкостью установлена для большого числа объектов ТРП.

Однако в ряде случаев на начальных стадиях ТРП наблюдают аномальную реакционную способность.^{11,45,89,90} Аномалия заключается в том, что константа скорости роста цепи (измеренная нестационарно-кинетическим методом в области $C < 5\%$) резко уменьшается в присутствии в реакционной системе очень малых добавок посторонних инертных веществ, в том числе и образующегося полимера. В других случаях отмечено аномальное влияние вязкости на W_0 : с уменьшением вязкости (например, при разбавлении инертным растворителем) величина W_0 не только не уменьшается, а наоборот, возрастает.⁹¹ Эти аномалии дали основание предположить существование еще одной специфической особенности процессов ТРП, связанной с участием в них полифункциональных молекул, отличающихся от обычных мономеров достаточно большим размером. Для таких молекул характерна склонность к образованию ассоциатов. Время жизни (τ) лабильных ассоциатов, особенно при наличии в молекулах центров сильных ММВ (как правило, даже нескольких, учитывая большой размер молекул), часто достигает величин $\tau_{\text{ph}} \approx 3 \cdot 10^{-3}$ с, соизмеримых с характерным временем химического акта роста цепи $\tau_{\text{ch}} \leq 10^{-4}$ с (индексы ph и ch означают физический и химический соответственно). Очевидно, если $\tau_{\text{ph}} > \tau_{\text{ch}}$ и степень ассоциации исходных олигомерных молекул достаточно высокая, то

рост цепей происходит в ассоциированной реакционной среде. В этом случае укладка (взаимная ориентация) молекул в ассоциате (если она регулярная и характеризуется временем корреляции $\tau_0 > \tau_{ch}$) может быть либо благоприятной, либо неблагоприятной для роста



поскольку все реакции присоединения свободных радикалов к двойным связям стерически строго регламентированы (о чем свидетельствуют очень низкие значения стерического фактора $10^{-3} - 10^{-5} \ll 1$). Аномальное изменение W_0 в одном случае связано с наличием ассоциатов с благоприятной укладкой молекул (ассоциат-плюс), а в другом (увеличение W_0 с разбавлением) — с неблагоприятной (ассоциат-минус). Недавно на примере полимеризации специально выбранных модельных соединений, способных образовывать ассоциаты обоих типов (и плюс, и минус), было не только доказано их существование и влияние на кинетику полимеризационных процессов, но и предложена количественная модель роста полимерных цепей в регулярных ассоциатах.^{92–102} Из кинетических данных по влиянию малых добавок сомономеров, встраивающихся в ассоциат в качестве агентов, которые прерывают последовательность однотипно ориентированных молекул, рассчитана средняя длина таких последовательностей в отсутствие возмущающих агентов (в такую последовательность могут входить несколько десятков молекул).

В настоящее время процессы образования ассоциатов в среде, которая содержит группы, способные к сильным ММВ (акрилаты и метакрилаты), начали исследовать методами молекулярной механики и молекулярной динамики с помощью компьютерной техники.^{101–104} Такие методы базируются на основных законах физики. Поэтому расчетные результаты, полученные с их помощью, по убедительности не уступают результатам прямых экспериментов, и в данном случае можно говорить о компьютерном эксперименте. Это тем более важно, что интерпретация кинетических аномалий^{92–95} оказалась возможной только на основе гипотезы о существовании в среде полимеризующихся акрилатов и метакрилатов ассоциатов с регулярной укладкой молекул (т.е. ориентированных определенным образом). Иными словами, речь идет об ассоциатах с выраженным дальним порядком. Но в настоящее время не существует прямых экспериментальных методов обнаружения таких ассоциатов, т.е. методов, необходимых для проверки достоверности данной гипотезы. Очевидно, что в таком случае результаты компьютерного моделирования (эксперимента) приобретают важное значение. Остановимся на них подробнее.

Кинетические аномалии,^{89–106} предположительно связанные с образованием ассоциатов, особенно ярко проявляются при полимеризации высших алкилакрилатов (ВАА) и высших алкилметакрилатов (ВАМ),^{92–95, 100} которые в данном случае можно рассматривать как модель мономеров (олигомеров), содержащих в молекулах центры сильных ММВ. В случае ВАА для интерпретации кинетических аномалий постулируют образование ассоциатов с такой взаимной ориентацией молекул, которая благоприятствует росту цепи (ассоциат-заготовка), а в случае ВАМ — с ориентацией, неблагоприятной для роста цепи (ассоциат-антизаготовка). Ключевую роль в подтверждении достоверности выдвинутых гипотез играют результаты экспериментов^{93, 95, 100} по изучению влияния на скорость полимеризации малых добавок (одна молекула на 100 молекул основного мономера) сомономеров с такой же способной к полимеризации двойной связью (акрильной для ВАА и метакрильной для ВАМ), но с иной длиной алкильного заместителя. Очень сильное отрицательное влияние таких добавок в случае ВАА интерпретировано в предположении, что молекулы сомономеров

легко включаются в ассоциат-заготовку, но из-за разницы размеров алкильных фрагментов нарушают позиционную и (или) ориентационную упорядоченность. Поэтому молекулы добавок из-за неблагоприятной ориентации двойных связей в них будут прерывать рост полимерной цепи, развивающейся в пределах ассоциата-заготовки. На базе этих представлений разработан расчетный аппарат, позволяющий оценить среднее число молекул в ассоциате-заготовке (оно возрастает с 10 до 40 с увеличением n в алкильном фрагменте $-(CH_2)_n-$ с 4 до 12) и отношение констант скорости роста цепи в ассоциате и вне его (от 50 до 200 в том же интервале изменения n). Наиболее вероятная причина увеличения этих параметров — рост энергии ММВ в гомологическом ряду ВАА, связанный с кооперированием слабых дисперсионных взаимодействий в алкильных фрагментах с образованием центра сильных ММВ, и, соответственно, повышение стабильности ассоциата-заготовки.

Наблюдаемое в случае ВАМ положительное влияние очень малых добавок родственных сомономеров интерпретировано как эффект разрушения (или снижения стабильности) ассоциатов-антизаготовок встраивающимися молекулами с иной позиционной или ориентационной укладкой.

Методом компьютерного моделирования^{101–104} подтверждена достоверность выдвинутых гипотез, о чем можно судить по следующим результатам. Показано, что высшие алкилакрилаты и алкилметакрилаты, начиная с бутиловых эфиров, способны образовывать регулярные ассоциаты, в которых молекулы эфиров (их углеводородные фрагменты, сложноэфирные группы и двойные связи) взаимно позиционно и ориентационно упорядочены (рис. 8). Эти регулярные ассоциаты отождествлены с кинетически активными ассоциатами, существование которых постулировано при интерпретации кинетических аномалий при полимеризации ВАА и ВАМ.

Двойные связи молекул ВАА и ВАМ упорядочены как внутри ассоциатов, так и относительно двойных связей соседнего ассоциата. По внутриассоциативной упорядоченности двойных связей ассоциаты нонилакрилата (НА), нонилметакрилата (НМА) и других алкилакрилатов и алкилметакрилатов фактически идентичны (см. рис. 8), а межассоциативная упорядоченность двойных связей молекул алкилакрилатов и алкилметакрилатов, в том числе НА и НМА, существенно различна (табл. 1).

Можно полагать, что именно эти особенности межассоциативной упорядоченности двойных связей ассоциированных молекул являются благоприятным фактором в случае полимеризации НА и других высших алкилакрилатов и, наоборот, неблагоприятным фактором в случае полимеризации НМА и других высших алкилметакрилатов. Видимо, эти факторы контролируют присоединение полимерных радикалов к двойным связям молекул мономеров. Установлено, что включение молекул добавки в ассоциаты не только изменяет позиционную упорядоченность двойных связей в местах локализации молекул добавки, увеличивая расстояние между атомами углерода при двойных связях до 0.6–0.9 нм, но также изменяет молекулярную динамику всех других ассоциатов. Моделирование теплового движения молекул в регулярных ассоциатах ВАА и ВАМ, проведенное методом молекулярной динамики, показало, что включение в регулярный ассоциат НА (НМА) молекул БА или этилгексилакрилата (ЭГА) (БМА или этилгексилметакрилата (ЭГМА)) приводит к дестабилизации ассоциатов (рис. 9), смещая равновесие диссоциат $\rightleftharpoons$ ассоциат в сторону неассоциированных мономеров. Для n -алкилакрилатов это должно привести к уменьшению концентрации ассоциатов-заготовок и соответствующему уменьшению скорости полимеризации, а для ВАМ — к уменьшению концентрации ассоциатов-антизаготовок и росту скорости полимеризации.

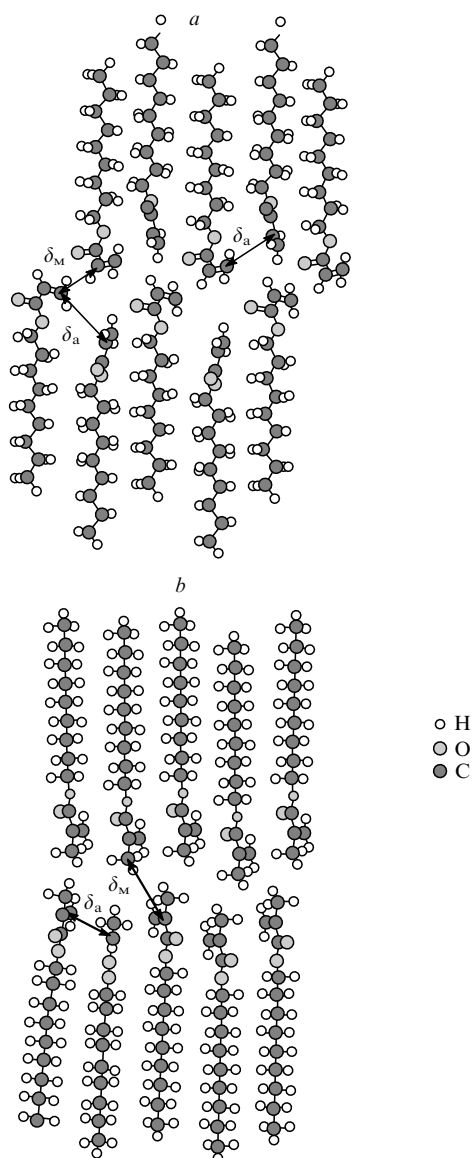


Рис. 8. Мономолекулярный срез среднего слоя регулярного ассоциата НА (а) и НМА (б) при полимеризации ВАА и ВАМ.

Результаты компьютерного моделирования в случае фторалкил(мет)акрилатов также подтверждают существование достаточно стабильных структур, влияющих на кинетику полимеризационных процессов.

Таким образом, гипотеза,¹⁰⁵ родившаяся в 1950-х годах после открытия кинетических аномалий при полимеризации кристаллизующихся мономеров в области фазового перехода, распространенная затем на высокотемпературную область вдали от фазового перехода в связи с обнаружением новых кинетических аномалий^{89–91, 106} и развитая до уровня расчетного аппарата на базе экспериментов на специально выбранных модельных мономеров и их смесях,^{93–95, 100} может считаться достаточно достоверной применительно к ТРП.

В заключение данного раздела следует отметить смелую попытку авторов работы¹⁰⁷ представить ассоциативную структуру реакционной среды в виде псевдополимерных цепей с ограниченным временем жизни τ_{ph} (мерцающие цепи), звенья которых сцеплены за счет ММВ. Такие цепи могут возникать, например, при объединении молекул спиртов в линейные ассоциаты за счет водородных связей.^{108–110}

Таблица 1. Средние расстояния между атомами углерода при двойных связях (δ) и угол взаимной ориентации двойных связей (θ) соседних молекул в ассоциатах алкил(мет)акрилатов (δ_a , θ_a) и между ассоциатами (δ_m , θ_m).

Ассоциаты	δ_a , нм	θ_a , град	δ_m , нм	θ_m , град
<i>n</i> -Алкилакрилаты				
БА	0.352	3	0.392	81
НА	0.343	1	0.365	88
ДцА	0.340	1	0.358	89
ЦА	0.403	0	0.379	92
<i>n</i> -Алкилметакрилаты				
БМА	0.348	3	0.675	177
НМА	0.378	1	0.684	183
ДцМА	0.358	1	0.624	182
ЦМА	0.392	1	0.648	182

Примечание. Точность определения в моделях расстояния δ составляет ± 0.001 нм, угла θ — $\pm 2^\circ$; приняты следующие обозначения: БА — бутилакрилат, ДцА — децилакрилат, ЦА — цетилакрилат, БМА — бутилметакрилат, ДцМА — децилметакрилат, ЦМА — цетилметакрилат.

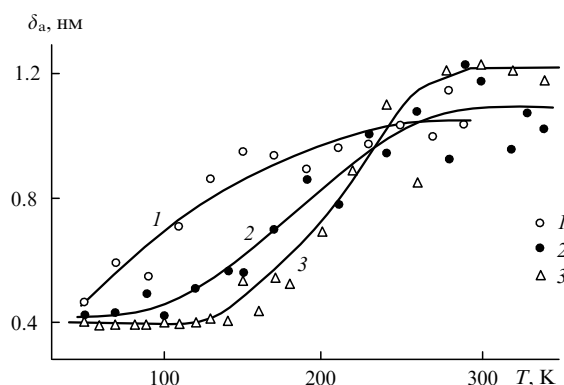


Рис. 9. Температурная зависимость расстояний между двойными связями (δ_a) в ассоциатах. 1 — БА; 2 — НА + БА; 3 — НА.

Предполагается, что в поведении мерцающих цепей и обычных макромолекул, образованных за счет ковалентных связей, существует определенная аналогия, позволяющая применить к их описанию представления и подходы, развитые в физике полимеров, в том числе скейлинговый подход. В результате для химических реакций, протекающих в такой псевдополимерной среде, получены соотношения, в которых порядок реакции и другие параметры отражают не законы химической кинетики, а закономерности, связанные с полимерной статистикой.

V. Трехмерная радикальная полимеризация как инструмент макромолекулярного дизайна

В последнее время на проблеме макромолекулярного дизайна — химическом конструировании макромолекул или целенаправленном синтезе макромолекул с прогнозируемой структурой и свойствами — сфокусированы усилия специалистов различных профилей: представителей фундаментальной науки (химиков, физиков, математиков), специалистов в области компьютерного моделирования и технологов. Макромолекулярный дизайн в области густосетчатых полимеров, образующихся путем ТРП, осуществляется на основе

данных фундаментальной науки, позволивших установить специфику кинетических закономерностей и механизма ТРП, главная особенность которого — микрогетерогенность. Чтобы использовать эти данные как эффективный инструмент макромолекулярного дизайна, их необходимо трансформировать в математическую (компьютерную) модель ТРП. Такие модели ТРП можно разделить на две группы.

Первая группа, разработанная в период с 1977 по 1983 г., базируется на предельно упрощенных представлениях.^{1, 11, 45} Частицы микрогеля, работающие в режиме автономных микрореакторов, аппроксимируют сферами усредненного радиуса r . Предполагается, что полимеризационный процесс локализован в периферийном слое такой сферы (толщиной h , не изменяющейся с повышением конверсии). Расчетные оценки показали, что число микрореакторов в ходе превращения остается практически постоянным, так что рост конверсии происходит за счет увеличения r . По достижении такого значения r , при котором сферы начинают соприкасаться друг с другом, их рыхлые периферийные слои, играющие роль эффективных реакторов, частично перекрываются, а сердцевинки, состоящие из густосетчатого полимера с предельной конверсией и поэтому не способные к взаимному проникновению, упаковываются в виде тетрагональной или (что менее вероятно) гексагональной структуры. Местом локализации процесса полимеризации (зоной реакции) на этой стадии служат полости структуры, собранной из сфер (точнее, внутренний приповерхностный слой этих полостей толщиной h). При достаточно большой конверсии предполагается сферическая форма этих полостей (со средним радиусом r'). Очевидно, что в ходе дальнейшего превращения r' уменьшается. В рамках такой модели (перколяционная модель) константы скоростей всех элементарных актов (иницирование, рост, обрыв) не меняются с изменением конверсии, так как в ходе полимеризационного превращения условия в зоне реакции (в рыхлых приповерхностных слоях над плотным густосетчатым полимером) остаются неизменными, меняется лишь суммарный объем реакционной зоны: сначала увеличивается (до момента соприкосновения сфер), а затем уменьшается. Соответственно суммарная (экспериментально наблюдаемая) приведенная скорость полимеризации $W/[M]$ сначала возрастает (стадия автоускорения), а затем уменьшается (автоторможение). Обе стадии в этом случае можно описать простыми математическими выражениями:

автоускорение

$$W = W_0 \left(1 - \frac{C}{C_{\text{lim}}}\right) + W_r (4\pi N)^{1/3} h \left(\frac{3C}{C_{\text{lim}}}\right)^{2/3}, \quad (1)$$

где W_0 и W_r — скорости полимеризации в исходной реакционной среде и в сферических слоях толщиной h , C — текущая конверсия, C_{lim} — предельная конверсия, N — концентрация сферических микрореакторов (частиц микрогеля, зерен);

автоторможение

$$W = W_0 \left(1 - \frac{C}{C_{\text{lim}}}\right) + W_r (4\pi N)^{1/3} h 3^{2/3} \left(1 - \frac{C}{C_{\text{lim}}}\right)^{2/3}. \quad (2)$$

Промежуток между автоускорением и автоторможением нельзя описать такими простыми соотношениями.

Число микрореакторов (частиц микрогеля), образующихся в реакционной системе, достигает постоянного значения N_{lim} уже на ранних стадиях ТРП (при $C < 1\%$), оно зависит как от кинетических параметров, так и от условий реакции.

В отсутствие ингибирующих добавок

$$N_{\text{lim}} = \frac{W_i k_t}{(f-1)k_p^2 [M]_0}, \quad (3)$$

где W_i — скорость иницирования, f — функциональность мономера, $[M]_0$ — исходная концентрация мономера.

В присутствии ингибитора X

$$N_{\text{lim}} = \frac{(k_X [X])^2}{(f-1)k_p^2 [M]_0}, \quad (4)$$

где k_X — константа скорости акцептирования радикалов-носителей цепи.

Формулы (1)–(4) показывают, как можно управлять морфологией образующегося полимера. Например, увеличивая W_i или (и) вводя добавки X, можно трансформировать крупнозернистую структуру в мелкозернистую. Главное достоинство данной модели заключается в том, что в ней учитывается микрогетерогенный характер ТРП.

Другая группа математических (преимущественно компьютерных) моделей оперирует более сложными формулами.^{111–120} Как правило, полагают, что k_p и k_t зависят от конверсии. Вид зависимости устанавливают, исходя из соответствующих представлений молекулярной физики. При этом некоторые из физических констант остаются неопределенными и в дальнейшем при сопоставлении результатов расчетов с экспериментальными данными играют роль подгоночных параметров. С прикладных позиций такая полумпирическая теория имеет определенные достоинства: полученные формулы пригодны для прогнозирования дизайна макромолекул (но из-за эмпирического характера параметров лишь в ограниченных условиях). Наиболее развита следующая модель,¹¹⁸ в которой выражения для констант скоростей элементарных стадий получены в следующем виде:

$$k_p = \frac{k_{p0}}{1 + \exp[A_p(1/v - 1/v_{cp})]},$$

$$k_t = \frac{k_{t0}}{1 + \{R_d k_p [M]/k_{t0} + \exp[-A_t(1/v - 1/v_t)]\}^{-1}}.$$

Здесь k_{p0} — истинная кинетическая константа роста, т.е. значение k_p в отсутствие диффузионного контроля; A — параметр, определяющий, насколько быстро диффузионно-контролируемая кинетическая константа уменьшается с ростом диффузионных затруднений; v — средний парциальный свободный объем системы; v_{cp} — критический свободный объем для реакции роста цепи, определяемый как значение v , при котором $k_p = (1/2)k_{p0}$; $R_d k_p [M]$ — член, представляющий вклад механизма «реакционной диффузии»; $[M]$ — мгновенная концентрация двойных связей и R_d — параметр, характеризующий «реакционную диффузию».

Чтобы вычислить парциальный свободный объем при данной конверсии, необходимо знать шесть характеристик материала: плотность мономера и полимера (ρ_m и ρ_p), их температуры стеклования (T_{gm} и T_{gp}) и разности коэффициентов расширения в высокоэластическом и стеклообразном состояниях (α_m и α_p).

Параметр R_d определяют¹²¹ по результатам нестационарных экспериментов (пост-эффект) как

$$R_d = \frac{k_t}{k_p [M]}.$$

VI. Критическая конверсия при трехмерной полимеризации

Одним из важнейших направлений в исследовании механизма ТРП является теория формирования полимерных сеток, развитие которой можно проследить по работам Душека с соавт.,^{10, 115, 122–143} Кластербоера,^{144–146} Бутса с соавт.,^{113, 145–147} Макоско с соавт.,^{148–152} Ли с соавт.,^{153–156} Хамилека с соавт.,^{157–163} Чомпффа с соавт.,¹⁶⁴ и Окаи с соавт.^{114, 165–170} Эти исследования обобщены и проанализированы в обзорах^{120, 170, 171}.

Ряд положений теории образования сеток базируется на представлениях Флори–Штокмайера о полимеризационных процессах (например, о ступенчатых реакциях). Попытки применения их к цепным полимеризационным процессам типа ТРП базировались на сомнительных допущениях и грубых приближениях. Недавно было показано,^{172–178} что применение известных формул Флори–Штокмайера для расчета критической конверсии α_c (гель-точки) при ТРП некорректно даже в тех случаях, когда они были специально адаптированы для этого процесса. Формулы, хорошо зарекомендовавшие себя в области поликонденсации (ступенчатый процесс), существенно отличаются от формул, выведенных авторами работ^{172–178} специально для ТРП (цепной процесс). В исследованиях^{172–178} получены соотношения, связывающие α_c с кинетическими параметрами стадий ТРП (инициирование, рост, квадратичный и линейный обрыв и передача цепи). Задача решена методом моментов с последующим обобщением полученных численных решений в виде формул. В основу исходной модели была положена схема радикальной полимеризации с единственным допущением — условием стационарности.

Величина критической конверсии α_c в процессах образования сетчатых полимеров, характеризующая переход системы от текучего состояния в состояние с равновесным модулем упругости, — важная характеристика системы как с технологической, так и с теоретической точек зрения.^{179, 180} Формирование нерастворимого геля в технологических процессах осложняет получение полимеров, а связь критической конверсии со структурными и кинетическими параметрами процесса, наоборот, обуславливает возможность получения сетчатого полимера с требуемыми физико-механическими характеристиками. Теоретически гель-точка определяет порог протекания в формирующейся полимерной системе, и нахождение зависимости этой величины от кинетики процесса и структурных характеристик продукта — важная проблема.

Задача определения величины критической конверсии была решена Флори и Штокмайером¹⁸¹ для реакций поликонденсации типа



в результате которых между функциональными группами А и В образуется связь. Реакция может сопровождаться или не сопровождаться выделением побочных продуктов, группы А и В могут быть различными или идентичными. Если число функциональных групп, приходящееся на одну молекулу исходных реагентов, больше двух, то возможно образование разветвленных и сетчатых полимеров. При некоторой глубине превращения выше (начиная со второго) моменты распределения макромолекул по молекулярной массе обращаются в бесконечность. Эту величину конверсии и определяют как критическую. Экспериментально ее находят по данным вискозиметрических (вязкость стремится к бесконечности) или релаксационных (появление равновесного модуля упругости) измерений. В последнее время популярность приобрел метод установления гель-точки, в котором используют данные частотной зависимости релаксационного модуля.¹⁸²

считается, что критической конверсии соответствует равенство значений $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$.

Значение критической конверсии и структуру сетки определяет характер распределения исходных реагентов по функциональным группам,¹⁸³ который можно выразить через величины среднечисленной ($\bar{f}_n$) и средневесовой ($\bar{f}_w$) функциональности^{179, 183}

$$\bar{f}_n = \frac{\sum_i i m_i}{\sum_i m_i}, \quad \bar{f}_w = \frac{\sum_i i^2 m_i}{\sum_i i m_i}$$

где m_i — концентрация исходных реагентов, обладающих i функциональными группами.

Для поликонденсации с однотипными функциональными группами найдено

$$\alpha_c(\bar{f}_w - 1) = 1. \quad (6)$$

В случае разнотипных функциональных групп

$$\alpha_c^2 r (\bar{f}_{aw} - 1)(\bar{f}_{bw} - 1) = 1, \quad (7)$$

где r — отношение концентраций взаимодействующих функциональных групп,

$$r = \frac{\sum_i i m_{ai}}{\sum_j m_{bj}} < 1,$$

индексы а и b относятся к типу функциональных групп.

Особый случай представляет реакция сшивания полимерных цепей. Обычно критические условия выражают следующим образом:

$$\alpha_c(\bar{P}_w - 1) = 1, \quad (8)$$

где $\bar{P}_w$ — средневесовая степень полимеризации сшиваемых макромолекул. Предполагается (в неявном виде), что в реакции сшивания может быть задействовано любое звено полимерной цепи.

Формулы (6)–(8) были получены как статистическим методом, так и с помощью кинетического расчета,^{179, 180} они также подтверждены экспериментальными данными. Условием их применимости является отсутствие внутримолекулярных реакций.

Для описания трехмерной полимеризации, которую можно представить схемой



(M — мономер, R_i — активная цепь, индекс i обозначает число звеньев в цепи), обычно используют формулу (8), в которой под α_c понимают величину критического разветвления, введенную Флори и Штокмайером.^{181, 184} Связь между α_c и конверсией установлена путем решения кинетических уравнений расхода функциональных групп мономеров.¹⁸⁵ Таким образом, в основу расчета были положены вероятностные соображения, которые в случае полимеризации ограничено применимы.^{179, 180} Методика кинетического расчета гель-точки была разработана в исследованиях^{1, 11, 45, 180, 186–189}.

В работах^{186–188} расчет гель-точки основан на условии

$$\frac{dN}{dt} = 0.$$

Очевидно, что при этом должны получаться завышенные величины, поскольку, как и при поликонденсации, значение вторых моментов распределения по молекулярным массам (а следовательно, и по функциональным группам), равное

бесконечности, достигается при более низких конверсиях, чем «нулевая» концентрация полимерных цепей.^{179–181}

В работах^{1, 11, 45, 180, 189} использовали корректное условие требования бесконечности второго момента молекулярно-массового распределения. При этом были получены выражения

$$\alpha_c = \frac{(k_t W_i)^{1/2}}{(n-1)k_p[M]_0}$$

и

$$\alpha_c = \frac{\{(k_t + k_t^1)[R] + k_m[M]\}^2}{k_p[M]\{(3k_t + k_t^1)[R] + 2k_m[M]\}}.$$

Однако длину цепи в этих случаях определяли с помощью кинетических параметров полимеризационного процесса: скорости иницирования W_i ; констант стадий роста цепи (k_p), обрыва цепи путем диспропорционирования (k_t^1) и рекомбинации (k_t), передачи цепи через мономер (k_m); функциональности мономера (n). Отметим, что во втором случае под конверсией понимали глубину превращения по мономеру, а не по функциональным группам. Кроме того, было отмечено, что в представленном виде уравнения можно получить только для специальных условий.

Приведенные формулы не подтверждены экспериментально, однако их справедливость не подвергалась сомнению, поскольку известно, что условия их выполнимости при трехмерной полимеризации не реализуются.^{1, 11, 45, 179, 180} вследствие быстрого роста цепи при радикальном механизме и низкой концентрации цепей на ранних стадиях ТРП реакция внутримолекулярной циклизации протекает достаточно интенсивно.^{179, 190} Фактором, снижающим эффективную концентрацию межцепных сшивок и тем самым повышающим значение критической конверсии, считают также многократно повторяющееся сшивание в пределах одной и той же пары цепей (образование мультиплетных узлов и лестничных макромолекулярных структур). Поэтому радикальную полимеризацию можно считать типичным микрогетерогенным процессом.^{1, 11, 20, 45, 117, 168}

Вместе с тем с кинетической точки зрения полимеризация и поликонденсация кардинально различаются.¹⁷⁹ При сравнении уравнений (5) и (9) видно, что в первом случае в ходе реакции расходуются две функциональные группы, во втором — одна (концентрация активных центров в этой реакции не меняется). Поэтому для получения полимерной цепи путем полимеризации в молекуле мономера достаточно иметь одну функциональную группу; в случае монофункционального мономера в реакции поликонденсации цепь обрывается. Это обстоятельство дает основание сомневаться в возможности использования подходов, развитых для исследования поликонденсации, к полимеризационным процессам.

Изучение «живой» радикальной трехмерной полимеризации показало,¹⁹¹ что и в этом случае соотношение (8) не выполняется,¹⁹² хотя реакция циклизации не играет существенной роли и микрогетерогенный характер процесса не проявляется.^{192, 193}

Этот факт и послужил основанием для постановки задачи, решение которой привело к нахождению критических условий (гель-точки) для ТРП. Анализ, выполненный в работах^{172–178}, показал, что значение критической конверсии связано с кинетическими условиями полимеризации сложным образом. В зависимости от соотношения скоростей реакций иницирования и обрыва материальной цепи гел-точку определяет только один из параметров: 1) скорость иницирования; 2) скорость обрыва. Первый случай реализуется, если возможно разветвление цепи, т.е. при высокой концентрации полифункционального мономера. При этом на

процесс существенно влияет кинетика накопления активных центров. Во втором случае важную роль играет длина материальной цепи, поскольку при низкой концентрации полифункционального мономера лимитирующим становится число «подвешенных» функциональных групп (вероятных точек ветвлений), приходящихся на полимерную цепь. Но в общем определяющим фактором является средневесовая функциональность исходной мономерной смеси.

Результаты решения поставленной задачи представлены в табл. 2 в виде формул для α_c в различных процессах. Критериальные условия ограничивают область применения каждой из формул. Следует подчеркнуть, что формулы не являются аналитическими, они получены в результате обобщения численных решений.

Отличие формул, приведенных в табл. 2, от любых вариантов решений, полученных с использованием теории Флори–Штокмайера, очевидно. Экспериментальное сопоставление, как уже указывалось выше, затруднено протеканием побочных процессов образования малых циклов, сильно влияющих на величину α_c (сдвиг в сторону увеличения). Однако в определенных условиях (например, когда вероятность циклизации низка) такое сопоставление все-таки имеет смысл.

Авторы работ^{176, 178} сопоставили результаты, полученные с использованием расчетных формул и формул, базирующихся на теории Флори–Штокмайера, с результатами

Таблица 2. Формулы для критической конверсии α_c .

Процесс	Φ_{22} мала	Φ_{22} велика	Критериальные условия
«Живая» полимеризация, мгновенное иницирование	$\frac{\alpha_c^2 \Phi_{22}}{I_0} \approx 1$	$\frac{\alpha_c^2 \Phi_{22}}{I_0} \approx 1$	$\frac{k_i}{k_p} > \sqrt{I_0 \Phi_{22}}$
То же + передача цепи	$\alpha_c \approx \frac{1}{2} \frac{k_X X_0}{k_p \Phi_{22}}$	$\frac{\alpha_c^2 \Phi_{22}}{I_0} \approx 1$	$\Phi_{22} > \frac{(k_X X_0)^2}{k_p^2 I_0}$
«Живая» полимеризация, медленное иницирование	$\frac{\alpha_c^2 \Phi_{22} k_p}{W_i} \approx 1$	$\frac{\alpha_c^3 \Phi_{22}^2 k_p}{W_i} \approx 1$	$\frac{k_i}{k_p} > \sqrt{I_0 \Phi_{22}}$
То же + передача цепи	$\alpha_c \approx \frac{1}{2} \frac{k_X X_0}{k_p \Phi_{22}}$	$\frac{\alpha_c^3 \Phi_{22}^2 k_p}{W_i} \approx 1$	$\Phi_{22} > \frac{(k_X X_0)^3}{k_p^2 k_i I_0}$
Медленное иницирование, обрыв цепи за счет рекомбинации	$\alpha_c \approx 0.33 \frac{\sqrt{k_t W_i}}{k_p \Phi_{22}}$	$\frac{\alpha_c^3 \Phi_{22}^2}{W_i} \approx 1$	$\Phi_{22} > \frac{\sqrt{k_t^3 W_i}}{k_p^2}$
Медленное иницирование, линейный обрыв цепи	$\alpha_c \approx \frac{1}{2} \frac{k_{tY} Y_0}{k_p \Phi_{22}(0)}$	—	—
«Эффект замещения», обрыв цепи за счет диспропорционирования	$\alpha_c = \frac{\sqrt{k_t W_i}}{k_{p2} \Phi_{22}}$	—	$\frac{k_{p1} \Phi_{22}}{\sqrt{k_t W_i}} < \frac{k_t}{k_{p2}}$

Примечание. Φ_{22} — второй момент распределения по функциональности для исходной реакционной смеси (в момент времени $t = 0$); $\Phi_{22} \equiv \Phi_{22}(0) = \sum i(i-1)m_i$, где m_i — исходная концентрация i -функциональных мономеров (олигомеров); W_i — скорость иницирования; I_0 , Y_0 , X_0 — исходные концентрации инициатора, ингибитора и агента передачи цепи соответственно; k_i , k_p , k_t , k_{tY} и k_X — константы скорости иницирования, роста, квадратичного и линейного обрыва цепей и передачи цепи; k_{p1} и k_{p2} — константы скорости роста для свободных и «подвешенных» двойных связей в тех случаях, когда реакционная способность в исходных молекулах, содержащих две двойные связи, изменяется после того, как одна из них прореагирует; $\varepsilon = k_{p2}/k_{p1}$.

экспериментов, проведенных в условиях минимизации внутренней циклизации. Рассмотрены два примера такой минимизации.

Ингибированная полимеризация диметакрилатов. Радиальную полимеризацию диметакрилата триэтиленгликоля, инициированную дициклогексилпероксидикарбонатом в присутствии больших количеств ингибиторов (бензохинона или ТНТ) проводили в цилиндрических вакуумированных запаянных ампулах высотой 250 мм, диаметром 3–3.5 мм. Конверсию регистрировали по контракции (смещение мениска отслеживали с точностью до 0.1 мм; общее смещение к моменту гелеобразования в выбранном интервале ингибирования составило 3–10 мм). Точку гелеобразования регистрировали по потере текучести. Сопоставление с другими методиками показало, что этот метод дает достаточно точное значение критической конверсии.¹⁹²

В области наибольших длин растущих полимерных цепей (при наименьших значениях параметра k_{tY}) наблюдается очень сильное (на порядки) расхождение расчетных и экспериментальных значений критической конверсии, но затем, по мере уменьшения длины цепи (с ростом $k_{tY}Y$), они сближаются и минимальное различие наблюдается при использовании формулы

$$\alpha_c = \frac{1}{2} \frac{k_{tY} Y_0}{k_p \Phi_{22}(0)}, \quad (10)$$

где k_{tY} — константа скорости линейного обрыва цепей с участием молекул данного ингибитора, Y_0 — начальная концентрация ингибитора (при $t = 0$).

Для расчета использовали также формулу Флори–Штокмайера

$$\alpha_c = \frac{1}{\rho(\bar{P}_w - 1)}, \quad (11)$$

где ρ — мольная доля сшивающего агента, $\bar{P}_w$ — средневесовая степень полимеризации первичных полимерных цепей, т.е. цепей, которые могут образоваться в отсутствие сшивающего агента к моменту, соответствующему точке гелеобразования. Эту величину определяли методом гелепроникающей хроматографии при глубинах превращения, меньших α_c , с последующей экстраполяцией к нулевой конверсии.

Поскольку основной причиной завышения экспериментальных значений α_c является циклизация¹⁷⁹ (внутрицепное сшивание «повешенных» двойных связей), то можно полагать, что с уменьшением длины растущих полимерных цепей при увеличении $k_{tY}Y$ вероятность циклизации снижается. Поэтому сопоставление с экспериментом в области наибольших значений $k_{tY}Y$ показало, что формула (10) наиболее точна. В то же время полученный результат означает, что предлагаемый расчет дает правильную оценку критической конверсии, и не только в той области параметров, где справедлива формула (10), но и там, где выполняются все соотношения, приведенные в табл. 2.

Это тем более важно, что очень часто¹⁹⁴ отклонение экспериментальных значений α_c от расчетных рассматривают как тест, позволяющий оценить долю циклических структур в полимерных сетках, при этом α_c рассчитывают с использованием формулы Флори–Штокмайера (8). Очевидно, что применение соотношений, приведенных в табл. 2, в этом случае позволит предотвратить ошибочные заключения.

Экспериментальные и рассчитанные значения α_c для ингибированной полимеризации диметакрилата триэтиленгликоля представлены в табл. 3.

Таблица 3. Экспериментальные и рассчитанные значения α_c для ингибированной полимеризации диметакрилата триэтиленгликоля (мольное отношение инициатор: ингибитор равно 2, инициатор — дициклогексилпероксидикарбонат).

Концентрация ингибитора, моль · л ⁻¹	$k_{tY} Y_0$, с ⁻¹	Эксперимент	Расчет по формуле (11)	Расчет по формуле (10)
<i>Ингибитор — тринитротолуол^a</i>				
0.05	5	~0.01	$3.6 \cdot 10^{-3}$	$8.9 \cdot 10^{-4}$
0.1	10	0.06	$7.2 \cdot 10^{-3}$	$1.8 \cdot 10^{-3}$
0.2	20	0.08	$1.4 \cdot 10^{-2}$	$3.6 \cdot 10^{-3}$
0.5	50	0.11	$3.6 \cdot 10^{-2}$	$9.0 \cdot 10^{-3}$
<i>Ингибитор — бензохинон^b</i>				
0.005 (4) ^c	10	0.065	$7.2 \cdot 10^{-3}$	$1.8 \cdot 10^{-3}$
0.005 (2) ^c	10	0.055	$7.2 \cdot 10^{-3}$	$1.8 \cdot 10^{-3}$
0.005 (1) ^c	10	0.045	$7.2 \cdot 10^{-3}$	$1.8 \cdot 10^{-3}$
0.01	20	0.085	$1.4 \cdot 10^{-2}$	$3.6 \cdot 10^{-3}$
0.05	100	0.125	$7.2 \cdot 10^{-2}$	$1.8 \cdot 10^{-2}$
0.01	200	0.135	$1.4 \cdot 10^{-1}$	$3.6 \cdot 10^{-2}$
0.03	600	0.16	$4.3 \cdot 10^{-1}$	$7.2 \cdot 10^{-2}$
0.05	1000	0.19	$7.2 \cdot 10^{-1}$	$1.8 \cdot 10^{-1}$

^a $k_{tY} \approx 10^2$ л · моль⁻¹ · с⁻¹.

^b $k_{tY} \approx 2 \cdot 10^3$ л · моль⁻¹ · с⁻¹, $k_p \approx 350$ л · моль⁻¹ · с⁻¹ (см.²⁰⁴), $[M]_0 \approx 4$ моль · л⁻¹, $\Phi_{22}(0) \sim 8$ моль · л⁻¹.

^c Кинетику полимеризации регистрировали методом прецизионной калориметрии; числа в скобках — скорость иницирования $W_i \cdot 10^7$, моль · л⁻¹ · с⁻¹.

Сополимеризация дивинилбензола со стиролом. При уменьшении содержания полифункционального агента дивинилбензола (*м*-ДВБ) в исходной сомономерной смеси ожидалось,¹⁹⁵ что вероятность циклизации снизится до пренебрежимо малой величины и полимерная сетка будет иметь «идеальную» структуру. Подтверждение этого вывода искали в совпадении расчетных (по формуле (11)) и экспериментальных значений α_c .

Поскольку при выбранных значениях кинетических констант критериальное условие для оценки α_c определяет выбор формулы

$$\alpha_c \approx 0.33 \sqrt{\frac{k_{tY} W_i}{k_p \Phi_{22}}}, \quad (12)$$

именно ее и использовали при расчетах. Результаты представлены в табл. 4.

Анализ данных табл. 4 показал, что вывод авторов работы¹⁹⁵ о том, что при малых концентрациях *м*-ДВБ (последняя строка в таблице) достигается состояние «идеальной» сетки, сомнителен. Также сомнительным представляется вывод о достижении состояния «идеальной» сетки при сополимеризации диметакрилатов с монометакрилатами, сделанный в работе¹⁹⁶. В этом случае совпадение экспериментальных и рассчитанных по формуле (11) значений α_c отмечено при еще меньшей концентрации бифункционального компонента (диметакрилата) — при 0.03 мол.%. Перерасчет по формуле (12) и в этом случае дал значительно более низкие значения α_c . Следовательно, вопреки выводам авторов статьи¹⁹⁶, вклад циклических структур достаточно велик. Он остается существенным и в тех случаях, когда длину «первичных» цепей удастся сократить на несколько порядков за счет интенсивной передачи цепи в ходе полимеризационного процесса,¹⁹⁶ хотя существует тенденция к подавлению циклизации. Например, при полимеризации диметакрилатов отношение эксперимен-

Таблица 4. Экспериментальные и рассчитанные значения α_c при сополимеризации *m*-ДВБ со стиролом.

[<i>m</i> -ДВБ], мол. %	$\bar{P}_w \cdot 10^{-3}$	$\Phi_{22}(0)$	Экспе- римент	Расчет по формуле (11)	Расчет по формуле (12)
1	1.19	0.154	0.215	0.0425	0.032
0.5	0.79	0.077	0.333	0.133	0.065
0.25	0.74	0.039	0.488	0.271	0.128
0.17	0.67	0.026	0.549	0.435	0.192

Примечание. Сополимеризация в блоке, инициированная ДАК ($4 \cdot 10^{-2}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$) при 60°C, $W_i = 4 \cdot 10^{-7}$ моль $\cdot$ л $^{-1} \cdot$ с $^{-1}$, $k_p = 200$ л $\cdot$ моль $^{-1} \cdot$ с $^{-1}$, $k_t = 10^7$ л $\cdot$ моль $^{-1} \cdot$ с $^{-1}$, $\Phi_{22} = 15.4$ моль $\cdot$ л $^{-1}$ для чистого *m*-ДВБ.

тального значения критической конверсии к рассчитанному снижается от 100 (при $\bar{P}_w = 1000$ в отсутствие передатчика цепи) до 13 ($\bar{P}_w = 142$) и далее до 7–8 ($\bar{P}_w = 64$) в присутствии высокоэффективных передатчиков цепи (лаурилмеркаптанов). В случае диаллиловых мономеров — активных передатчиков цепи — при наименьших значениях $\bar{P}_w = 39–49$ это отношение уменьшается до 5.2–5.5. Такая тенденция проявляется не только при уменьшении длины цепи, но и при увеличении ее жесткости.¹⁹⁷

В случае ингибированной полимеризации диметакрилатов, рассмотренной выше (см. табл. 3), совпадение рассчитанных и экспериментальных значений α_c наблюдается при $\bar{P}_w$ порядка нескольких единиц. По-видимому, это и является основной причиной того, что вклад циклизации близок к нулю, т.е. достигается «идеальная» структура сетки.

VII. «Живая» трехмерная радикальная полимеризация как инструмент макромолекулярного дизайна

Открытие процесса «живой» радикальной полимеризации (в 1980-е годы), получение достоверных доказательств ее реализации в конкретных полимеризационных процессах (в 1993 г.) и последующее стремительное развитие исследований в этой области полимерной науки привело к созданию нового инструмента макромолекулярного дизайна — «живой» ТРП.⁴ Оказалось, что протекание ТРП в режиме «живых» цепей кардинально меняет характер кинетических закономерностей, механизм и структуру (и топологическую, и морфологическую) образующегося полимера. Соответственно резко меняются свойства полимерного материала (физико-механические, сорбционные, термомеханические и др.). Эти изменения обусловлены трансформацией детального механизма роста полимерных цепей: цепной «мгновенный» процесс роста макромолекул (имеющий место при обычной ТРП) трансформируется в ступенчатый «медленный» процесс. Под термином «мгновенный» понимается удовлетворяющий условию $\tau \ll t$ (где τ — время от момента зарождения растущей цепи до ее гибели в результате квадратичного или линейного обрыва, t — время полимеризации), а термин «медленный» — удовлетворяющий условию $\tau \geq t$. В результате такой трансформации нивелируется основной фактор, приводящий к возникновению микрогетерогенности. А поскольку именно микрогетерогенностью обусловлены главные специфические черты ТРП, то нивелировка такого рода (даже частичная) и является источником кардинальных изменений. В этом аспекте «живая» ТРП как инст-

румент макромолекулярного дизайна значительно превосходит по эффективности возможности обычной ТРП.

На примере диметакрилатов и их сополимеров установлено,^{198–200} что трансформация режима обычной ТРП в режим «живой» ТРП приводит к резкому изменению свойств: увеличивается молекулярная подвижность и, соответственно, изменяются свойства, контролируемые молекулярной подвижностью. Модуль упругости уменьшается (как в стеклообразном, так и в высокоэластическом состояниях) при $T > T_g$. Температура стеклования уменьшается на 20–40°. Скорость диффузии растворителей и их равновесная сорбция возрастают. Меняется закон (вид функции) температурной зависимости константы скорости квадратичной гибели свободных радикалов, стабилизированных в полимерной матрице (генерирование радикалов в этом случае осуществляют путем облучения полимера γ -излучением (источник ^{60}Co) в рамках специальной методики структурно-физического исследования, названной радиационным зондированием⁴⁵).

В табл. 5 приведены свойства полимеризатов, полученных в режиме «живых» цепей и в обычном режиме (по данным работ^{198–200}). Полимеризаты типичного объекта ТРП — диметакрилата триэтиленгликоля (марки ТГМ-3) с конверсией $C = 0.80 \pm 0.02$ получены при 90°C в присутствии ДАК в качестве инициатора. Для реализации режима «живых» цепей к инициатору добавляли CuBr_2 и тетраметилтиурамдисульфид. Этот новый агент «живой» радикальной полимеризации, предложенный в работе²⁰⁰, при определенном соотношении компонентов обеспечивает практически полную трансформацию режима обычной ТРП в режим «живых» цепей.

В табл. 5 приведены также характеристики густосетчатых макромолекулярных структур, которые получили сополимеризацией диметакрилата триэтиленгликоля (марки ТГМ-3) со стиролом (константы сополимеризации $r_1 \approx r_2 \approx 0.5$, эквивалентные смеси, чередование звеньев) при 125°C в присутствии инициаторов (пероксидов). В качестве агента «живой»

Таблица 5. Характеристики обычной и «живой» ТРП на примере гомо- и сополимеризации.

Параметр	Гомополимеризация		Сополимеризация	
	обычная ^a	«живая» ^b	обычная ^c	«живая» ^c
E , МПа	2122	1328	$\frac{1652}{1314}$	$\frac{1486}{403}$
σ ($\varepsilon = 10\%$), МПа	104	58.9	$\frac{77.1}{52.3}$	$\frac{62.8}{17.0}$
W_g , % за час	$1.24 \cdot 10^{-3}$	0.42	$\frac{0.14}{1.38}$	$\frac{0.22}{2.00}$
S , %	< 1	16.5	$\frac{15}{35}$	$\frac{38}{46}$
T_g , °C	—	—	$\frac{138}{—}$	$\frac{96}{—}$
E_g ($T > T_g$), МПа	—	—	$\frac{43.6}{—}$	$\frac{10.7}{—}$

Примечание. Физико-механические испытания проводили в режиме одноосного сжатия при 25°C (стеклообразное состояние) со скоростью деформации $\dot{\varepsilon} = 10^{-4}$ с $^{-1}$; E — модуль упругости, σ — напряжение при деформации $\varepsilon = 10\%$; W_g и S — скорость диффузии и сорбция за 24 ч паров бензола при 25°C соответственно. Свободные радикалы (метакрильные) генерированы в полимерных матрицах с исходной конверсией $C \approx 80\%$ под действием γ -излучения ^{60}Co (доза 2 МРад).

Температурная зависимость константы скорости рекомбинации:

^a линейная; ^b нелинейная; ^c над чертой — значение параметра при $C = 0.85 \pm 0.02$, под чертой — при $C = 0.78 \pm 0.02$.

⁴ Историю открытия, этапы развития, анализ современного состояния и перспективы исследований в этой области см. в обзоре¹⁹¹.

ТРП использовали систему пероксид бензоила–2,2',6,6'-тетраметилпиперидин-1-оксил в соотношении, близком к эквимольному. Эта система, предназначенная только для реакционных сред, содержащих не менее 50 мол.% стирола, успешно апробирована.¹⁹¹

Метод «живой» ТРП как инструмент макромолекулярного дизайна эффективен для получения густосетчатых макромолекулярных структур с повышенной молекулярной подвижностью (использующихся, например, в гель-хроматографии или для получения материалов с повышенной релаксационной способностью). По-видимому, причиной изменения свойств в данном случае являются отсутствие или низкая концентрация областей с очень высокой густотой сетки («зерен») в «живых» сетчатых полимерах.

Этот новый инструмент только начинают использовать,^{192, 193, 198–202} поскольку и теоретический, и особенно экспериментальный базис «живой» ТРП пока ограничен: до 2000 г. появилось более 400 публикаций, посвященных исследованиям в бурно развивающейся области «живой» радикальной полимеризации, и только ~3% из них относятся к «живой» ТРП.

Сложности, возникающие при реализации режима «живых» цепей в области ТРП, связаны в основном с двумя обстоятельствами. Во-первых, это дефицит информации о поведении агентов «живой» радикальной полимеризации в условиях сильно структурированных реакционных сред. Можно предположить, что диффузионные затруднения и специфические явления типа микросинергиза и микроперераспределения компонентов иницирующих систем будут влиять на элементарные стадии обратимого акцептирования радикалов-носителей цепи, составляющие сущность механизма «живой» радикальной полимеризации. Во-вторых, поскольку наиболее многочисленная группа объектов ТРП представляет собой (мет)акрилаты, а действие многих агентов «живой» радикальной полимеризации ограничено стиролом, его производными и стиролсодержащими реакционными средами, требуется поиск новых агентов или поиск путей их адаптации к условиям ТРП. Дело в том, что большинство агентов, пригодных для ТРП (мет)акрилатов, содержат в качестве базовых компонентов галогениды меди, железа, кобальта и других металлов переменной валентности, нерастворимые или мало растворимые в структурированных реакционных средах.

Работа²⁰³ посвящена исследованию «живой» ТРП. На примере диметакрилатов полиэтиленгликолей показано, что система метил- α -бромфенилацетат–Cu(I)Br–1,1,4,7,10,10-гексаметилтриэтилентетрамин может служить эффективным агентом «живой» ТРП метакрилатов, начиная с 70°C. Сравнение кинетических закономерностей полимеризации, значений критических конверсий (точки геля), молекулярно-массовых характеристик золь-фракций и кинетики накопления стабилизированных радикалов-носителей цепи для обычной и «живой» ТРП показало, что типичный для обычной ТРП характер кинетических кривых автоускорения – максимальная скорость – автоторможение трансформируется при переходе к режиму «живых» цепей в кривую с максимумом скорости в самом начале превращения ($C \rightarrow 0$). В дальнейшем скорость падает быстрее, чем следовало бы (если предположить первый порядок реакции по мономеру), т.е. процесс идет с признаками автоторможения. Характерный кинетический признак режима «живых» цепей – линейность временной зависимости $\ln([M]_0/[M])$ ($[M]_0$ и $[M]$ – начальная и текущая концентрации мономера) – выполняется лишь до конверсии $C \approx 40\%$. Это дает основание полагать, что глубокие стадии ТРП ($C > 40\%$) протекают в обычном режиме (из-за влияния густосетчатой макромолекулярной структуры реакционной среды). Критическая конверсия сдвигалась при переходе к режиму «живых» цепей от

значения $< 1\%$ до $\geq 5\%$, что согласуется с другими экспериментальными данными¹⁹⁸ и с новой теорией гелеобразования.^{172–178} Гель-хроматографический анализ в ходе ТРП показал, что золь-фракция в ходе обычной ТРП представляет собой чистый мономер на всех стадиях полимеризационного процесса, начиная от $C \rightarrow 0$ до $C > 50\%$, что согласуется с микрогетерогенным механизмом ТРП (см. раздел II). При переходе к режиму «живых» цепей величина M_n золь-фракции линейно растет с увеличением конверсии (характерный признак «живой» радикальной полимеризации¹⁹¹) до критического значения, а затем в интервале $10 \leq C \leq 40\%$ немного уменьшается (от $M_n = 8000$ в точке максимума при $C = 10\%$ до $M_n = 6000$ при $C = 40\%$). Отношение M_w/M_n остается на уровне ~ 2.5 в указанном интервале C .

Представляется, что данные измерений ЭПР можно использовать для количественных оценок, не сделанных авторами работы²⁰³. Обнаружено, что кинетика накопления свободных метакрильных радикалов $[R'] = f(t)$, где t – время полимеризации, как при обычной, так и при «живой» ТРП имеет вид кривых с максимумом $[R']_{\max}$, достигаемым при $C \approx 50\%$. С изменением температуры от 70 до 90°C величина $[R']_{\max}$ уменьшается в случае обычной ТРП в 3.5 раза, а в случае «живой» – более чем на порядок. Однако наибольший интерес представляют количественные оценки, которые можно сделать, сопоставляя данные по приведенным скоростям полимеризации

$$\frac{W}{[M]} \equiv W',$$

где $[M]$ – текущая концентрация мономера с $[R']$ при одинаковых t . Действительно, учитывая, что

$$W = k_p[R'] [M],$$

текущее значение константы скорости роста цепи можно представить в виде

$$k_p = \frac{W'}{[R']},$$

где $[R']$ – концентрация радикалов-носителей цепи, способных к присоединению молекул M . Измеренная методом ЭПР концентрация радикалов $[R']_{\Sigma}$ включает наряду с $[R']$ еще и «мертвые» метакрильные радикалы, «замурованные» в густосетчатой структуре в микрообластях с замороженной подвижностью обоих партнеров R' и M .^{11, 13, 63} Поэтому можно записать

$$k_p \geq \frac{W'}{[R']_{\Sigma}},$$

т.е., используя вместо неизвестной концентрации $[R']$ величину $[R']_{\Sigma}$, измеренную методом ЭПР, можно получить нижний предел

$$k_p \equiv k'_p \quad \left(k_p \geq k'_p = \frac{W'}{[R']_{\Sigma}} \right).$$

Оцененные таким способом из экспериментальных данных работы²⁰³ значения k'_p приведены ниже. В случае обычной ТРП при 70°C в интервале $55 \leq C \leq 75\%$ значение k'_p уменьшается с 9800 до 380 л·моль⁻¹·с⁻¹. В случае «живой» ТРП при той же температуре и в том же интервале C значение k'_p находится в пределах 60–70 л·моль⁻¹·с⁻¹. Если не подвергать сомнению достоверность данных исследования²⁰³, то это неожиданный и нетривиальный результат. Известно,²⁵ что k_p в ходе обычной ТРП уменьшается (см.²⁰⁴) от 300–500 при $C \rightarrow 0$ до < 10 л·моль⁻¹·с⁻¹ при $C > 50\%$. Поскольку $k_p > k'_p$, то имеем $k_p > 9800$ (!?) при $C = 55\%$. Значение $k'_p = 60–70$ ($k_p > 60–70$) в случае «живой» полимеризации при 70°C представляется нормальным при соотношении с

данными работы²⁵, поскольку уровень молекулярной подвижности сетчатой макромолекулярной среды возрастает при переходе ТРП в режим «живых» цепей. Однако данные работы²⁰³ для «живой» ТРП при более высоких температурах приводят снова к нетривиальным результатам: при $C \geq 50\%$ с ростом конверсии до предельных значений величина k'_p при 80°C находится в пределах $250-500$ ($k_p > 250-500$, что не согласуется с прогнозом), а при 90°C имеем $k'_p = 1500-3000$ (!?).

Таким образом, исследования в области «живой» ТРП только начинаются.¹⁷²⁻¹⁷⁷ Поэтому ее применение в качестве эффективного инструмента макромолекулярного дизайна в области густосетчатых полимерных структур видится пока лишь в перспективе, хотя и достаточно близкой.

VIII. Заключение

В конце 1950-х—начале 1960-х годов в связи с появлением нового класса ненасыщенных полиэфирных смол — полиэфиракрилатов, позднее названных олигоэфиракрилатами, — возник повышенный интерес к проблеме ТРП. Быстрое развитие систематических исследований на базе большого числа синтезированных ОЭА в сочетании с разработкой новых экспериментальных методик привело сначала к установлению основных кинетических закономерностей ТРП, а затем и к открытию ее главной особенности — микрогетерогенности. Позднее наличие микрогетерогенности было многократно подтверждено и экспериментальными, и расчетными методами. В обобщенном виде эти результаты были опубликованы в монографии¹¹. Последующее развитие исследований в области ТРП продвинулось в сторону разработки новых оригинальных методик^{45, 49-51} изучения микрогетерогенности и их использования для макромолекулярного дизайна. Этот этап обобщен в монографии⁴⁵.

С начала 1990-х годов в мировой науке наблюдается резкое повышение интереса к ТРП: поток публикаций возрос более чем в 10 раз. Это связано с появлением новых технологических решений, например в такой быстро прогрессирующей области, как материаловедение (создание материалов для хранения информации, биоматериалов, материалов для волоконно-оптических покрытий и др.). Именно ТРП вследствие присущих только ей особенностей — возможности проведения реакций в сверхбыстром режиме при любых температурах, включая низкие; управляемости посредством инициирования, включая легко управляемые источники фотохимического инициирования и др. — оказалась наиболее пригодной для решения новых технологических проблем. К перечисленному можно добавить новые возможности для макромолекулярного дизайна, появившиеся в связи с открытием «живой» радикальной полимеризации.

В настоящее время в развитии исследований в области ТРП наблюдаются следующие тенденции. Главная тенденция — фундаментальное изучение кинетики и механизма ТРП с использованием новых экспериментальных возможностей. Последние связаны с развитием надежных, быстродействующих высокопроизводительных методов кинетических исследований, таких как малоинерционная калориметрия, спектроскопия и др. Отметим, что каких-либо принципиально новых результатов, касающихся кинетических особенностей и механизма ТРП, по сравнению с уровнем 1977 г.,^{1, 11} не получено. На большом числе объектов с применением совершенных методик были многократно подтверждены и корреляция кинетики с конформационными свойствами исходных полифункциональных мономерных молекул, и микрогетерогенность, т.е. те принципиальные черты ТРП, которые были описаны и обсуждены ранее в работе¹ и монографиях^{11, 13}. В

отношении объектов ТРП определилась тенденция проведения исследований в основном для двух классов мономеров: дивинилбензола и его производных (включая сополимеризацию со стиролом) и полифункциональных (ди-, три-, тетра-) метакрилатов и акрилатов. Наиболее важным достижением исследований с объектами первой группы (дивинилбензол) является количественная идентификация циклизации и понижения реакционной способности «подвешенной» винильной группы в ходе ТРП.^{151, 168, 169, 194}

В исследованиях с объектами второй группы (акрилаты и метакрилаты) в последнее время главные усилия направлены на изучение сверхбыстрых режимов ТРП в условиях фотохимического инициирования. Установлено, что при больших скоростях фотоинициирования иницирующие радикалы R_i становятся основным партнером в реакции квадратичного обрыва цепи $R + R_i \rightarrow$ гибель (где R_i — небольшой по размеру и поэтому высокоподвижный в условиях структурированной среды радикал, R — полимерный малоподвижный носитель цепи). Этот факт кардинально меняет процесс ТРП: исчезает автоускорение, порядок по скорости инициирования уменьшается от 0.5 (норма) до ~ 0 (аномалия).

Следует отметить, что в исследованиях обеих групп объектов значительная часть усилий сфокусирована на проблеме компьютерного моделирования ТРП.¹¹¹⁻¹²⁰ Это направление быстро развивается, что очень важно для расширения возможностей макромолекулярного дизайна.

Особо следует отметить тенденцию разработки способов осуществления режима «живой» радикальной полимеризации. Развитие идет по линии как адаптации известных агентов «живой» ТРП к сложным условиям структурированных сред, так и разработки новых, специально предназначенных для ТРП. При этом преобладает тенденция к углубленному изучению кинетики и механизма «живой» ТРП.

Исследования прикладного характера сосредоточены в области материаловедения: создание на основе сетчатых полимеров материалов для микроэлектроники и систем хранения информации, полимеров для лакокрасочных покрытий, пленок и упаковок, биоматериалов, материалов для асферических линз, полимеров-носителей для лекарственных средств, волоконно-оптических покрытий, фотоотверждаемых под действием УФ-света адгезивов, материалов для стоматологии, абразивно-устойчивых покрытий, полимерных носителей для люминофоров и жидкокристаллических структур. В работах²⁰⁵⁻²²² рассмотрены свойства продуктов ТРП и области их применения.

Вопросы трехмерной радикальной сополимеризации в данном обзоре не затрагивались, так как предполагается их рассмотреть в отдельном обзоре.

В заключение следует еще раз отметить, что в рамках микрогетерогенного механизма (микрогетерогенной модели) ТРП возможны два диаметрально противоположных подхода к интерпретации зависимости приведенной скорости полимеризации от конверсии. Один подход базируется на предположении, что элементарные акты ТРП (инициирование, рост и обрыв цепей) протекают в условиях диффузионного контроля. Поэтому эффективные величины их констант скоростей определенным образом зависят от конверсии и изменяются в ходе полимеризации. Вид функций $k = f(C)$ зависит от выбора конкретной физической модели диффузионного контроля элементарных актов (либо по Смолуховскому, либо в рамках теории свободного объема, либо же с привлечением представлений о «реакционной» диффузии). Такой подход не учитывает в явном виде микрогетерогенность реакционной среды и мало чем отличается от известных теорий гелевого эффекта, разработанных для случая линейной полимеризации обычных (монофункциональных) винильных мономеров в высоковязких средах.²²³ Тривиальные кинетические закономерности ТРП (автокатализ на ран-

них стадиях, автоторможение при высоких конверсиях, вид зависимости $W/[M]$ от скорости инициирования при фиксированных значениях C), а также результаты нестационарно-кинетических измерений «элементарных» (а на самом деле эффективных) констант скоростей роста и обрыва цепей удовлетворительно согласуются с результатами, которые получены с использованием моделей, базирующихся на зависимости диффузионно-контролируемых констант скоростей от состояния реакционной среды, определяемой конверсией.

Однако при ТРП имеют место нетривиальные процессы и явления (обсуждавшиеся в настоящем обзоре и детально описанные и проанализированные в монографии⁴⁵), интерпретация которых на основе гомогенных моделей с константами $k = f(C)$ не представляется возможной. Поэтому была разработана микрогетерогенная модель ТРП. В простейшем варианте этой модели рассматривают два типа локальных микрореакторов, в которых протекает полимеризационный процесс: микрореакторы с высоковязкой реакционной средой (периферические слои частиц образующегося микрогеля) и микрореакторы с реакционной средой, состоящей практически из чистого исходного мономера (олигомера). Поэтому вместо непрерывно изменяющихся в ходе ТРП констант скоростей $k = f(C)$ (гомогенная модель) в микрогетерогенной модели фигурируют лишь $(k)_0 = f(C = 0)$ и $(k)_g = f(C = C_g)$, где индекс g означает гель. Значит, в случае микрогетерогенной модели константы скоростей «элементарных» стадий ТРП (инициирование, рост и обрыв цепей), $(k)_0$ и $(k)_g$, не зависят от глубины полимеризации, а развитие автоускорения на ранних стадиях и автоторможения на глубоких стадиях ТРП (интерпретируемое в рамках гомогенной модели как результат зависимости величин k от конверсии) связано сначала с увеличением (при конверсии меньше критической), а затем с уменьшением (при конверсии больше критической) суммарного объема микрореакторов первого типа (частиц микрогеля).

Очевидно, что обе модели, и гомогенная и микрогетерогенная, являются предельными случаями ТРП. В действительности микрогетерогенность ТРП наиболее выражена для олигомеров с короткими и(или) жесткими олигомерными блоками при полимеризации с низкими (не выше 10^{-7} моль $\cdot$ л $^{-1}$ $\cdot$ с $^{-1}$) скоростями инициирования. Для олигомеров с длинными и(или) гибкими олигомерными блоками или при полимеризации с очень высокими скоростями инициирования (выше 10^{-6} – 10^{-5} моль $\cdot$ л $^{-1}$ $\cdot$ с $^{-1}$) микрогетерогенность становится менее выраженной. В последнее время при проведении ТРП в режиме «живых» цепей при сополимеризации с соответствующим образом выбранными сомономерами, а также при полимеризации в режиме формирования очень коротких цепей (ингибирование, передача цепи, каталитическая передача цепи) удалось настолько минимизировать источники возникновения микрогетерогенности, что в этих случаях вполне применима гомогенная модель радикальной полимеризации.

Обзор подготовлен при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 01-03-33227).

Литература

- Г.В.Королев. В кн. *Доклады I Всесоюзной конференции по химии и физикохимии полимеризационноспособных олигомеров. Т. 1.* ОИХФ АН СССР, Черноголовка, 1977. С. 144
- R.Howink. In *Physikalische Eigenschaft und Feinbau von Natur und Kunstharzen. Bd. 119.* Leipzig Academische Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1934. S. 133
- П.М.Козлов. *Пром-сть орг. химии*, **2**, 581 (1936)
- П.М.Козлов. *Пром-сть орг. химии*, **4**, 98 (1937)
- L.Galacher, F.A.Bertelheim. *J. Polym. Sci.*, **58**, 697 (1962)
- Г.В.Королев, А.А.Берлин. *Высокомолекулярные соединения*, **4**, 1654 (1962)
- Г.В.Королев, Б.Р.Смирнов, Н.Н.Творогов. В кн. *Доклады Юбилейной сессии по высокомолекулярным соединениям.* Наука, Москва, 1970. С. 333
- N.T.Notley. *J. Phys. Chem.*, **66**, 1577 (1962)
- E.G.Bobalec, E.R.Moore, C.C.Levy. *J. Appl. Polym. Sci.*, **8**, 625 (1964)
- K.Dušek. In *Polymer Networks: Structure and Mechanical Properties.* (Eds A.J.Chomppf, S.Newman). Plenum, New York; London, 1971. P. 245
- А.А.Берлин, Г.В.Королев, Т.Я.Кефели, Ю.М.Сивергин. *Акриловые олигомеры и материалы на их основе.* Химия, Москва, 1983
- Ю.М.Сивергин, Г.Я.Перкинс, С.М.Киреева. *Поликарбонат(мет)акрилаты.* Зинатне, Рига, 1988
- А.А.Берлин, Т.Я.Кефели, Г.В.Королев. *Полиэфиракрилаты.* Наука, Москва, 1967
- K.S.Anseth, C.M.Wang, C.N.Bowman. *Macromolecules*, **27**, 650 (1994)
- M.Wen, L.E.Scriven, A.V.McCormick. *Macromolecules*, **35**, 112 (2002)
- K.S.Anseth, L.M.Kline, T.A.Walker, K.J.Anderson. *Macromolecules*, **28**, 2491 (1995)
- K.Horic, A.Otagawa, M.Muraoka, I.Mita. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **13**, 445 (1975)
- W.D.Cook. *Polymer*, **33**, 2152 (1992)
- H.K.Shobha, M.Sankarapandian, A.R.Shultz, J.E.McGrath. *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **111**, 73 (1996)
- X.Sun, Y.Y.Chui, J.Lee. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 1343 (1997)
- T.Scherzer, U.Decker. *Polymer*, **41**, 7681 (2000)
- H.L.Lin, T.L.Yu, C.H.Cheng. *Macromolecules*, **32**, 690 (1999)
- W.F.Jager, B.Norder. *Macromolecules*, **33**, 8576 (2000)
- Н.Н.Творогов, Г.В.Королев. *Высокомолекулярные соединения*, **6**, 877 (1964)
- Н.Н.Творогов, Г.В.Королев. *Высокомолекулярные соединения*, **6**, 1006 (1964)
- C.Decker. *Polym. Int.*, **51**, 1141 (2002)
- J.E.Dietz, B.J.Elliott, N.A.Peppas. *Macromolecules*, **28**, 5163 (1995)
- T.Scherzer, U.Decker. *Radiat. Phys. Chem.*, **55**, 615 (1999)
- K.S.Anseth, C.Decker, C.N.Bowman. *Macromolecules*, **28**, 4040 (1995)
- S.Ban, Y.Takahachi, H.Tanase, J.Hasegawa. *Dent. Mater. J.*, **9**, 153 (1990)
- I.E.Ruyter, S.A.Svendsen. *Acta Odontol. Scand.*, **36**, 75 (1978)
- F.A.Rueggeberg, K.Tamarelsy, J.W.Ergle. *Prog. IADR*, **1374**, 183 (1995)
- F.A.Rueggeberg, D.T.Hashinger, C.W.Fairhurst. *Dent. Mater.*, **6**, 241 (1990)
- A.K.Kannurpatti, C.N.Bowman. *Macromolecules*, **31**, 3311 (1998)
- T.Nakamura, T.Noguchi, T.Kojima, Y.Hosaka. *Mem. Def. Acad.*, **18**, 247 (1978)
- G.J.Azo. *J. Polym. Sci.*, **39**, 475 (1959)
- И.С.Байдин, Н.А.Буданов, Ю.Е.Шапиро, И.В.Голиков, А.Б.Куфурин. *Высокомолекулярные соединения*, **31A**, 1394 (1989)
- Н.А.Буданов, И.С.Байдин, Ю.Е.Шапиро, И.В.Голиков, Е.А.Индейкин. *Высокомолекулярные соединения*, **30A**, 1544 (1988)
- C.N.Bowman, N.A.Peppas. *J. Appl. Polym. Sci.*, **42**, 2013 (1991)
- O.Okay, D.Kaya, O.Pekcan. *Polymer*, **40**, 6179 (1999)
- C.Peinado, A.Alonso, E.F.Salvador, J.Baselga, F.Catalina. *Polymer*, **43**, 5355 (2002)
- K.J.Shea, G.J.Stoddard. *Macromolecules*, **24**, 1207 (1991)
- W.F.Jager, A.Lungu, D.Y.Chen, D.C.Neckers. *Macromolecules*, **30**, 780 (1997)
- K.S.Anseth, M.D.Rothenberg, C.N.Bowman. *Macromolecules*, **27**, 2890 (1994)
- Г.В.Королев, М.М.Могилевич, И.В.Голиков. *Сетчатые полиакрилаты: микрогетерогенные структуры, физические сетки, деформационно-прочностные свойства.* Химия, Москва, 1995
- L.Rey, J.Galy, H.Sautereau. *Macromolecules*, **33**, 6780 (2000)

47. K.Kratz, A.Lapp, W.Eimer, T.Hellweg. *Colloid Surf. A*, **197**, 55 (2002)
48. В.П.Рощупкин, Б.В.Озерковский, Ю.Б.Калмыков, Г.В.Королев. *Высокомол. соединения*, **19А**, 699 (1977)
49. В.А.Семяников. Дис. канд. хим. наук. ИХТП, Дзержинск, 1990
50. Д.К.Васильев. Дис. канд. хим. наук. ИХТП, Дзержинск, 1989
51. Д.К.Васильев, И.М.Бельговский, И.В.Голиков, М.М.Могилевич. *Высокомол. соединения*, **31А**, 1233 (1989)
52. Д.К.Васильев, И.М.Бельговский, И.В.Голиков, М.М.Могилевич. *Высокомол. соединения*, **32Б**, 678 (1990)
53. V.P.Roshchupkin, S.V.Kurmaz. In *The Polymeric Materials Encyclopedia*. Vol. 7. CRC Press, Boca Raton, FL, 1996. P. 30
54. E.Szuromi, M.Berka, J.Borbely. *Macromolecules*, **33**, 3993 (2000)
55. O.Dudi, W.T.Grubbs. *J. Appl. Polym. Sci.*, **74**, 2133 (1999)
56. H.Aoki, S.Tanaka, S.Ito. *Macromolecules*, **33**, 9650 (2000)
57. D.C.Doetschman, R.C.Mehlenbacher. *Macromolecules*, **29**, 1807 (1996)
58. E.Selli, C.Oliva. *Macromol. Chem. Phys.*, **197**, 497 (1996)
59. M.Kamachi, A.Kajiura. *Macromolecules*, **29**, 2378 (1996)
60. S.Schlick, J.Pilar, S.-C.Kweon, J.Vacik, Z.Gao, J.Labsky. *Macromolecules*, **28**, 5780 (1995)
61. Г.В.Королев, Б.Р.Смирнов. *Высокомол. соединения*, **6**, 1140 (1964)
62. Г.В.Королев, Б.Р.Смирнов, С.Г.Башкирова, А.А.Берлин. *Высокомол. соединения*, **6**, 1256 (1964)
63. Г.В.Королев, Б.Р.Смирнов, А.Б.Болховитинов. *Высокомол. соединения*, **4**, 1660 (1962)
64. Г.В.Королев, Б.Р.Смирнов, Л.И.Махонина. *Высокомол. соединения*, **7**, 1417 (1965)
65. В.М.Лагунов, И.В.Голиков, Г.В.Королев. *Высокомол. соединения*, **24А**, 131 (1982)
66. В.М.Лагунов. Дис. канд. хим. наук. ИХТП, Дзержинск, 1982
67. В.М.Лагунов, М.П.Березин, И.В.Голиков, Г.В.Королев. *Высокомол. соединения*, **27А**, 2056 (1985)
68. А.А.Ильин, И.В.Голиков, М.М.Могилевич. *Высокомол. соединения*, **32Б**, 243 (1990)
69. В.М.Лагунов, И.В.Голиков, Б.Р.Смирнов, Г.В.Королев. *Высокомол. соединения*, **29А**, 1442 (1987)
70. D.Li, S.Zhu, A.E.Hamielec. *Polymer*, **34**, 1383 (1993)
71. Н.Н.Волкова, А.И.Сосиков, М.П.Березин, Л.Н.Ерофеев, Б.Р.Смирнов, Г.В.Королев. *Высокомол. соединения*, **30А**, 2133 (1988)
72. Ю.М.Сивергин, С.М.Киреева, И.Н.Гришина. *Хим. физика*, **20** (11), 50 (2001)
73. F.Heatley, Y.Pratsitsilp, N.Mellugh, D.C.Watts, H.Devlin. *Polymer*, **36**, 1859 (1995)
74. М.П.Березин, Г.В.Королев. *Высокомол. соединения*, **22А**, 1872 (1980)
75. A.R.Kannurpatti, J.W.Anseth, C.N.Bowman. *Polymer*, **39**, 2507 (1998)
76. S.Beuermann, D.A.Paquet, J.H.McMinn, R.A.Hutchinson. *Macromolecules*, **29**, 4206 (1996)
77. M.Buback, R.A.Lämmel. *Macromol. Theory Simul.*, **7**, 197 (1998)
78. В.П.Рощупкин, В.В.Кочервинский, О.Г.Сельская, Г.В.Королев. *Высокомол. соединения*, **13Б**, 497 (1971)
79. В.В.Кочервинский, З.А.Карапетян, В.П.Рощупкин, Б.Р.Смирнов, Г.В.Королев. *Высокомол. соединения*, **17А**, 2425 (1975)
80. В.П.Рощупкин, Б.В.Озерковский, З.А.Карапетян. *Высокомол. соединения*, **19А**, 2239 (1977)
81. С.В.Курмаз, В.П.Рощупкин. *Высокомол. соединения*, **39А**, 1557 (1997)
82. С.В.Курмаз, В.П.Тарасов, М.П.Березин, В.П.Рощупкин. *Высокомол. соединения*, **42А**, 1637 (2000)
83. D.R.Morgan, S.Kalachandra, H.K.Shobha, N.Gunduz, E.O.Stejskal. *Biomaterials*, **21**, 1897 (2000)
84. M.Drozdzowski, K.Lapsa, P.Ziobrowski, Z.Blaszszak, E.Andrzejewska, M.Andrzejewska. *J. Mol. Struct.*, **450**, 129 (1998)
85. N.Havard, E.Dargent, P.Lebaudy, L.Lecamp, J.Grenet. *J. Therm. Anal. Calor.*, **61**, 701 (2000)
86. B.D.Fitz, J.Mijovic. *Macromolecules*, **32**, 4134 (1999)
87. Г.В.Королев, Л.И.Махонина, А.А.Берлин. *Высокомол. соединения*, **3**, 198 (1961)
88. Т.Я.Кефели, Г.В.Королев, Ю.М.Филипповская. *J. Polym. Sci.*, **52**, 169 (1961)
89. А.А.Берлин, Н.Н.Творогов, Г.В.Королев. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 193 (1966)
90. А.А.Берлин, Н.Н.Творогов, Г.В.Королев. *Докл. АН СССР*, **170**, 1073 (1966)
91. А.А.Берлин, Е.Ф.Самарин. *Высокомол. соединения*, **11Б**, 530 (1969)
92. Г.В.Королев, Е.О.Перепелицина. *Высокомол. соединения*, **39Б**, 338 (1997)
93. Г.В.Королев, Е.О.Перепелицина. *Докл. АН*, **371**, 488 (2000)
94. Г.В.Королев, Е.О.Перепелицина В кн. *Полимеры 2000. (Сборник статей, посвященный 40-летию отдела полимеров и композитных материалов ИХФ РАН)*. Т. 1. ИХФ РАН, Москва, 2000. С. 124
95. Г.В.Королев, Е.О.Перепелицина. *Высокомол. соединения*, **43А**, 774 (2001)
96. Г.В.Королев, И.Н.Бойчук, Е.А.Сизов, А.А.Ильин, М.М.Могилевич. *Высокомол. соединения*, **41А**, 815 (1999)
97. Г.В.Королев, А.В.Кутраков, А.А.Ильин, М.М.Могилевич, М.П.Березин. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*, **42** (5), 21 (1999)
98. Г.В.Королев, И.Н.Бойчук, А.А.Ильин, М.М.Могилевич. *Высокомол. соединения*, **43А**, 713 (2001)
99. О.П.Яблонский, А.А.Ильин, М.М.Могилевич. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*, **44** (3), 89 (2001)
100. Г.В.Королев, А.А.Ильин, М.М.Могилевич, Е.С.Евплогова. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*, **45** (2), 33 (2002)
101. Г.В.Королев, А.А.Ильин, М.Е.Соловьев, А.В.Срыбный, М.М.Могилевич. *Высокомол. соединения*, **44А**, 1947 (2002)
102. Г.В.Королев, А.А.Ильин, М.Е.Соловьев, М.М.Могилевич, Е.С.Евплогова. *Высокомол. соединения*, **43А**, 1822 (2001)
103. M.Ye.Solovyov, A.A.Ilyin, V.N.Haritonov, M.M.Solovyov, G.V.Korolev, M.M.Mogilevich. *Macromol. Symp.*, **166**, 223 (2001)
104. А.А.Ильин, М.Е.Соловьев, М.М.Могилевич, И.Н.Семейкин, Г.В.Королев. *Высокомол. соединения*, **44Б**, 693 (2002)
105. Н.Н.Семенов. *Химия и технология полимеров*, (7/8), 196 (1960)
106. М.М.Могилевич, Г.А.Суханов, Г.В.Королев. *Высокомол. соединения*, **17А**, 2487 (1975)
107. Р.П.Тигер. *Материалы VIII международной конференции «Олигомеры-2002»*. ИПХФ РАН, Черноголовка, 2002
108. К.Райхардт. *Растворители и эффекты среды в органической химии*. Мир, Москва, 1991
109. Р.П.Тигер, Д.Н.Тарасов, С.Г.Энтелис. *Хим. физика*, **15** (11), 11 (1996)
110. Д.Н.Тарасов, Р.П.Тигер, С.Г.Энтелис, С.В.Запарожская. *Кинетика и катализ*, **38**, 516 (1997)
111. H.Tobita. *Macromol. Theory Simul.*, **7**, 225 (1998)
112. M.Wen, A.V.McCormick. *Macromolecules*, **33**, 9247 (2000)
113. H.M.J.Boots, N.A.Dotson. *Polym. Commun.*, **29**, 346 (1988)
114. O.Okay. *Polymer*, **40**, 4117 (1999)
115. D.L.Kurdikar, J.Somvasky, K.Dušek, N.A.Peppas. *Macromolecules*, **28**, 5910 (1995)
116. C.N.Bowman, N.A.Peppas. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **29**, 1575 (1991)
117. C.N.Bowman, K.S.Anseth. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **33**, 1769 (1995)
118. M.D.Goodner, C.N.Bowman. *Macromolecules*, **32**, 6552 (1999)
119. J.E.Elliott, C.N.Bowman. *Macromolecules*, **32**, 8621 (1999)
120. K.Platkowski, K.-H.Reichert. *Polymer*, **40**, 1057 (1999)
121. J.S.Yong, C.N.Bowman. *Macromolecules*, **32**, 6073 (1999)
122. K.Dušek, M.Dušková-Smreková. *Prog. Polym. Sci.*, **25**, 1215 (2000)
123. K.Dušek. In *Processing of Polymers, Material Science and Technology*. Vol. 13. Verlag Chemie, Weinheim, 1997. P. 401
124. J.Somvársky, K.Dušek. *Polym. Bull.*, **33**, 369 (1994)
125. J.Somvársky, K.Dušek. *Polym. Bull.*, **33**, 377 (1994)
126. K.Dušek. *Macromolecules*, **17**, 716 (1984)
127. K.Dušek, M.Havský. *Prog. Colloid Polym. Sci.*, **80**, 29 (1989)

128. J.J.Fedderly, G.P.Lee, J.D.Lee, V.Harmann, K.Dušek, J.Šomvářsky, M.Smreková. *Macromol. Symp.*, **148**, 1 (1999)
129. K.Dušek, M.Duškova-Smreková. In *Proceedings of the EUROMAT'99. Symposium F4.1*. Deutsche Gesellschaft Materialkunde, Frankfurt, 1999. P. 10
130. K.Dušek. *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **57**, 101 (1974)
131. I.Krakovský, A.Havránek, M.Havský, K.Dušek. *Colloid Polym. Sci.*, **266**, 324 (1988)
132. K.Dušek. *Adv. Polym. Sci.*, **78**, 1 (1986)
133. K.Dušek. In *Polymer Networks: Principle of their Formation, Structure and Properties*. Thomson Science, London, 1998. P. 64
134. J.Šomvářsky, K.Dušek, M.Smreková. *Comput. Theor. Polym. Sci.*, **8**, 201 (1998)
135. K.Dušek. *Polym. Gels Networks*, **4**, 383 (1996)
136. K.Dušek. In *Developments in Polymerization. Vol. 3. Applied Science*, Barking, 1982. P. 143
137. K.Dušek, J.Šomvářsky. *Faraday Discuss.*, **101**, 147 (1995)
138. K.Dušek, J.Šomvářsky. *J. Macromol. Symp.*, **106**, 119 (1996)
139. K.Dušek, M.Havský. *Polym. Eng. Sci.*, **19**, 246 (1979)
140. B.Nabeth, J.P.Pascault, K.Dušek. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **34**, 1031 (1996)
141. K.Dušek, J.P.Pascault. In *Chemical and Physical Networks. Formation and Control of Properties. Wiley Polymer Networks Group Review. Vol. 1*. (Eds K.Nijenhuis, W.Mijs). Wiley, New York, 1998. P. 277
142. K.Dušek, J.Šomvářsky. *Polym. Int.*, **44**, 225 (1997)
143. K.Dušek, M.Duškova-Smreková, R.Stewart, J.Kopecek. *Polym. Bull.*, **47**, 351 (2001)
144. J.G.Kloosterboer. *Adv. Polym. Sci.*, **84**, 1 (1988)
145. H.M.J.Boots, J.G.Kloosterboer, C.Serbutoviez, F.J.Touwslager. *Macromolecules*, **29**, 7683 (1996)
146. C.Serbutoviez, J.G.Kloosterboer, H.M.J.Boots, F.J.Touwslager. *Macromolecules*, **29**, 7690 (1996)
147. D.L.Kurdikar, H.M.J.Boots, N.A.Peppas, D.L.Kurdikar. *Macromolecules*, **28**, 5632 (1995)
148. D.R.Miller, C.W.Macosko. *Macromolecules*, **9**, 206 (1976)
149. D.R.Miller, C.W.Macosko. *Macromolecules*, **13**, 1063 (1980)
150. A.Hale, C.W.Macosko, H.E.Bair. *Macromolecules*, **24**, 2610 (1991)
151. G.L.Batch, C.W.Macosko. *J. Appl. Polym. Sci.*, **44**, 1711 (1992)
152. L.J.Kasehagen, S.E.Rankin, A.V.McCormick, C.W.Macosko. *Macromolecules*, **30**, 3921 (1997)
153. Y.S.Yang, L.J.Lee. *Polym. Process Eng.*, **5**, 327 (1987)
154. Y.S.Yang, L.J.Lee. *Polymer*, **29**, 1973 (1988)
155. Y.Y.Chui, L.J.Lee. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **33**, 257 (1995)
156. Y.Y.Chui, L.J.Lee. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **33**, 269 (1995)
157. H.Tobita, A.E.Hamielec. *Polymer*, **33**, 3647 (1992)
158. S.Zhu, A.E.Hamielec. *Macromolecules*, **25**, 5457 (1992)
159. S.Zhu, A.E.Hamielec. *Macromolecules*, **26**, 3131 (1993)
160. S.Zhu, A.E.Hamielec. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **32**, 929 (1994)
161. S.Zhu, R.H.Pelton, A.E.Hamielec. *Eur. Polym. J.*, **34**, 487 (1998)
162. T.Xie, A.E.Hamielec. *Makromol. Chem.-Theory Simul.*, **2**, 777 (1993)
163. S.Zhu, A.E.Hamielec, R.H.Pelton. *Makromol. Chem.-Theory Simul.*, **2**, 587 (1993)
164. S.S.Labana, S.Newman, A.J.Chomppf. In *Polymer Networks: Structure and Mechanical Properties*. (Eds A.J.Chomppf, S.Newman). Plenum Press, New York; London, 1971. P. 453
165. O.Okay, H.J.Nagash, I.Capek. *Polymer*, **36**, 2413 (1995)
166. O.Okay, H.J.Nagash. *Polym. Bull.*, **33**, 665 (1994)
167. O.Okay. *Polymer*, **35**, 797 (1994)
168. O.Okay, M.Kurz, K.Lutz, W.Funke. *Macromolecules*, **28**, 2728 (1995)
169. O.Pekcan, D.Kaya, O.Okay. *Eur. Polym. J.*, **35**, 2025 (1999)
170. O.Okay. *Prog. Polym. Sci.*, **25**, 711 (2000)
171. W.Funke, O.Okay, B.Joos-Müller. *Adv. Polym. Sci.*, **136**, 142 (1998)
172. Т.Ф.Иржак, В.И.Иржак. *Высокомолекулярные соединения*, **42A**, 2137 (2000)
173. Г.В.Королев, Т.Ф.Иржак, В.И.Иржак. *Высокомолекулярные соединения*, **43A**, 970 (2001)
174. Г.В.Королев, Т.Ф.Иржак, В.И.Иржак. *Высокомолекулярные соединения*, **44A**, 5 (2002)
175. G.V.Korolev, T.F.Irzhak, V.I.Irzhak. *Macromol. Symp.*, **171**, 11 (2001)
176. Г.В.Королев, Т.Ф.Иржак, В.И.Иржак. *Хим. физика*, **21**(2), 58 (2002)
177. Г.В.Королев, Т.Ф.Иржак, В.И.Иржак. *Высокомолекулярные соединения*, **43A**, 2106 (2001)
178. В.И.Иржак, Т.Ф.Иржак, Г.В.Королев. *Критическая конверсия при трехмерной полимеризации*. ИПХФ РАН, Черноголовка, 2002
179. В.И.Иржак, Б.А.Розенберг, Н.С.Ениколопан. *Сетчатые полимеры. Синтез, структура, свойства*. Наука, Москва, 1979
180. С.И.Кучанов. *Методы кинетических расчетов в химии полимеров*. Химия, Москва, 1978
181. P.J.Flory. *Principle of Polymer Chemistry*. Cornell University Press, Ithaca, NY, 1953
182. F.Chambon, H.H.Winter. *Polym. Bull.*, **13**, 499 (1985)
183. С.Г.Энтелис, В.В.Евреинов, А.И.Кузаев. *Реакционноспособные олигомеры*. Химия, Москва, 1985
184. W.Stockmayer. *J. Chem. Phys.*, **11**, 45 (1943)
185. M.Gordon. *J. Chem. Phys.*, **22**, 610 (1954)
186. Н.Н.Творогов. *Высокомолекулярные соединения*, **18A**, 1919 (1976)
187. Н.Н.Творогов, А.А.Берлин. *Высокомолекулярные соединения*, **19A**, 1274 (1977)
188. Н.Н.Творогов, А.Г.Кондратьева. *Высокомолекулярные соединения*, **20A**, 1550 (1978)
189. С.И.Кучанов, Л.М.Письмен. *Высокомолекулярные соединения*, **13A**, 2035 (1971)
190. H.Galina, K.Dušek. *Polymer*, **17**, 185 (1980)
191. Г.В.Королев, А.П.Марченко. *Успехи химии*, **69**, 447 (2000)
192. N.Ide, T.Fukuda. *Macromolecules*, **32**, 95 (1999)
193. N.Ide, T.Fukuda. *Macromolecules*, **30**, 4268 (1997)
194. A.Matsumoto, Y.Kitaguchi. *Macromolecules*, **32**, 8336 (1999)
195. A.Matsumoto, S.Okuno, H.Aota. *Angew. Makromol. Chem.*, **240**, 275 (1996)
196. D.Mitomi, A.Matsumoto, H.Aota, J.Ikeda. *Polymer*, **41**, 1321 (2000)
197. A.Matsumoto, Y.Yamashita, M.Oiwa. *Netsukokasci Yushi (J. Thermoset. Plast. Jpn.)*, **14**, 139 (1993)
198. Г.В.Королев, И.С.Кочнева, Г.М.Бакова, М.П.Березин. *Высокомолекулярные соединения*, **43A**, 784 (2001)
199. Г.В.Королев, И.С.Кочнева, Г.М.Бакова, М.П.Березин, Л.И.Махонина. *Высокомолекулярные соединения*, **44A**, 1484 (2002)
200. Г.В.Королев, Г.М.Бакова, М.П.Березин, А.П.Марченко, Л.И.Махонина. *Высокомолекулярные соединения*, **45A**, 33 (2003)
201. A.R.Kannurpatti, S.Lu, G.M.Bunker, C.N.Bowman. *Macromolecules*, **29**, 7310 (1996)
202. A.R.Kannurpatti, K.J.Anderson, J.W.Anseth, C.N.Bowman. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **35**, 2297 (1997)
203. O.Yu, F.Zeng, S.Zhu. *Macromolecules*, **34**, 1612 (2001)
204. Е.Т.Денисов. *Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций*. Наука, Москва, 1971
205. J.Lange, M.Johansson, C.N.Kelly, P.J.Halley. *Polymer*, **40**, 5699 (1999)
206. P.Martens, K.S.Anseth. *Polymer*, **41**, 7715 (2000)
207. A.A.Stolov, T.Xie, J.Penelle, S.L.Hsu. *Macromolecules*, **33**, 6970 (2000)
208. R.A.Scott, N.A.Peppas. *Macromolecules*, **32**, 6139 (1999)
209. R.Jantas, H.Szocik, M.Michalak. *Polym. Bull.*, **41**, 161 (1998)
210. P.Zhou, Q.Xu, H.L.Frish. *Macromolecules*, **27**, 938 (1994)
211. F.B.Cano, L.L.Y.Visconte. *Polym. Bull.*, **40**, 83 (1998)
212. F.J.Hua, C.P.Hu. *Eur. Polym. J.*, **36**, 27 (2000)
213. O.Okay, U.Akkan. *Polym. Bull.*, **41**, 363 (1998)
214. B.J.Jansen, S.Rastogi, H.E.H.Meijer, P.J.Lemstra. *Macromolecules*, **32**, 6290 (1999)
215. C.A.Guymon, C.N.Bowman. *Macromolecules*, **30**, 5271 (1997)
216. G.Y.N.Chan, A.G.Jhingar, P.A.Kambouris, M.G.Looney, D.H.Solomon. *Polymer*, **39**, 5781 (1998)

217. G.Y.N.Chan, P.A.Kambouris, M.G.Looney, G.G.Qiao, D.H.Solomon. *Polymer*, **41**, 27 (2000)
218. C.M.Walker, N.A.Peppas. *J. Appl. Polym. Sci.*, **39**, 2043 (1990)
219. U.Y.Shieh, N.A.Peppas. *J. Appl. Polym. Sci.*, **42**, 1579 (1991)
220. R.C.Hedden, H.Saxena, C.Cohen. *Macromolecules*, **33**, 8676 (2000)
221. G.F.Levchik, K.Si, S.V.Levchik, G.Camino, C.A.Wilkie. *Polym. Degrad. Stabil.*, **65**, 395 (1999)
222. F.M.Uhl, G.F.Levchik, S.V.Levchik, C.Dick, J.J.Liggat, C.E.Snape, C.A.Wilkie. *Polym. Degrad. Stabil.*, **71**, 317 (2001)
223. Г.П.Гладышев, В.А.Попов. *Радикальная полимеризация при глубоких степенях превращения*. Наука, Москва, 1974

CURRENT TRENDS IN THE DEVELOPMENT OF INVESTIGATIONS INTO THE MICROHETEROGENEOUS MECHANISM OF THREE-DIMENSIONAL RADICAL POLYMERIZATION

G.V.Korolev

Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences

142432 Chernogolovka Moscow Region, Russian Federation, Fax +7(096)515–5420

Data on the kinetics and mechanism of three-dimensional radical polymerisation of polyfunctional vinyl monomers (oligomers) containing two (or more) double bonds are generalized. The history of this problem is outlined, a characteristic feature of its mechanism, i.e., microheterogeneity, is considered. The attention is focused on a new phase in the development of investigations, namely, of three-dimensional polymerisation (the last decade), which is related to the advent of new techniques (fiber-optic technique, information technology, etc.). Methodological features of kinetics experiments in highly structured reaction media in which three-dimensional radical polymerisation takes place, are discussed.

Bibliography — 223 references.

Received 2nd October 2002