

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

УДК 541(64+515):536.1

ОБ ОТСУТСТВИИ ЦИКЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР В РАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИСТИРОЛАХ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ “ЖИВОЙ” ТРЕХМЕРНОЙ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ В СРЕДЕ С УХУДШАЮЩИМСЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИМ КАЧЕСТВОМ РАСТВОРИТЕЛЯ

© 2023 г. С. А. Курочкин^{a,b,*}, Л. И. Махонина^a, Е. О. Перепелицина^a,
М. Л. Бубнова^a, М. П. Березин^a, В. П. Грачев^a

^aФедеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук
142432 Черноголовка, пр. Академика Семенова, 1, Россия

^bМосковский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана
105005 Москва, ул. 2-я Бауманская, 5, корп. 1, Россия

*e-mail: oligo@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 20.02.2023 г.

После доработки 27.03.2023 г.

Принята к публикации 17.04.2023 г.

Методом радикальной сополимеризации стирола и дивинилбензола с обратимым ингибированием (в присутствии 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксила) в условиях ухудшающегося термодинамического качества растворителя синтезированы разветвленные полистиролы. Полученные полимеры исследованы методами эксклюзионной хроматографии в сочетании со статическим светорассеянием, озонолиза, ЯМР, дифференциальной сканирующей калориметрии. Разветвленные полимеры, полученные методом “живой” радикальной полимеризации, характеризуются пониженными величинами характеристической вязкости по сравнению с линейными аналогами. Константа уравнения Марка–Куна–Хаувинка для этих полимеров в растворе тетрагидрофурана ($a = 0.29$) подтверждает нелинейную архитектуру макромолекул и в совокупности с высоким содержанием “подвешенных” двойных связей, сравнимым по порядку величины с их теоретическим содержанием в отсутствие реакции циклизации, свидетельствуют об их разветвленном строении. Температуры стеклования разветвленных полистиролов на 20–35 градусов ниже температуры стеклования линейного полистирола.

DOI: 10.31857/S230811392370047X, EDN: VYEPSCV

Радикальная полимеризация полифункциональных мономеров, содержащих две и более двойные связи, или трехмерная радикальная полимеризация (ТРП) интенсивно развивается как один из подходов макромолекулярного дизайна для получения полимеров сложной архитектуры: сетчатые полимеры [1–10], высокоразветвленные полимеры [11–17], полимерные наногели [18, 19], звездообразные полимеры [20, 21], полимерные микросферы [22, 23], двухцепочечные полимеры [24] и другие. Вследствие протекания быстрых цепных реакций с участием свободных радикалов при синтезе таких полимеров в той или иной мере проявляется микрогетерогенный механизм ТРП [1], который обусловлен внутримолекулярной реакцией растущего полимерного радикала с “подвешенной” двойной связью, принадлежащими одной и той же макромолекуле, и сопровождается

микросинерезисом. Вероятность протекания реакции внутримолекулярной сшивки определяет долю циклических структур, оказывающих значительное влияние на свойства формирующихся полимеров. Например, переход от обычной ТРП к “живой” ТРП позволяет получать сетчатые полимеры с более гомогенной сетчатой структурой, с одной стороны, имеющие меньшую прочность [25], а с другой, характеризующиеся однородной плотностью сшивки [26, 27], низким уровнем внутренних напряжений [28], более низкой температурой стеклования [29] и т.п.

При синтезе высокоразветвленных полимеров методами трехмерной радикальной полимеризации вероятность образования циклических структур оказывает влияние как на критическую конверсию гелеобразования, величина которой обуславливает саму возможность получения рас-

творимых полимеров и их выход, так и на топологическую структуру образующихся макромолекул. Величина критической конверсии гелеобразования при наличии внутримолекулярной сшивки растет вследствие уменьшения функциональности первичных полимерных цепей и разветвленных макромолекул. Сравнение значений теоретической и экспериментальной критических конверсий гелеобразования обычно служит основой для оценки вероятности циклизации при исследуемых условиях ТРП [30]. О топологической структуре разветвленных полимеров косвенно можно судить по их гидродинамическим характеристикам – характеристическая вязкость, фактор Зимма, скейлинговые параметры уравнения Марка–Куна–Хаувинка и т.д. Но, к сожалению, гидродинамические характеристики не позволяют однозначно идентифицировать наличие или отсутствие циклических структур в разветвленных полимерах, поскольку и меж-, и внутримолекулярная сшивка способствуют уменьшению размеров макромолекулярного клубка. В сложных случаях, когда сравнение теоретической и экспериментальной критических конверсий гелеобразования не позволяет однозначно утверждать о вероятности циклизации, необходимы дополнительные методы оценки степени циклизации разветвленных полимеров.

В работе [17] исследованы гидродинамические характеристики разветвленных полистиролов с разным содержанием высокоразветвленной фракции. Разветвленные полистиролы получены методом “живой” радикальной сополимеризации стирола и дивинилбензола при одинаковых соотношениях сомономеров и агента “живой” полимеризации и разным содержанием химически инертного осадителя полистирольных цепей *n*-бутанола, содержание которого варьировалось от 0 до 50 мас. %. При этом с повышением содержания осадителя увеличивались критическая конверсия гелеобразования, среднемассовая молекулярная масса и содержание высокоразветвленной фракции. В настоящей работе для оценки вероятности циклизации исследовано влияние термодинамического качества среды и разбавления реакционной смеси на молекулярно-массовое распределение разветвленных полистиролов, количество “подвешенных” двойных связей и их температуру стеклования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

Стирол очищали от гидрохинона 10%-ным водным раствором NaOH, промывали дистилли-

рованной водой до нейтральной реакции, сушили над прокаленным CaCl_2 и перегоняли в вакууме. Дивинилбензол технический (“Aldrich”, 80 мас. % изомеров дивинилбензола в этилвинилбензоле) использовали без дополнительной очистки. Пероксид бензоила и пероксид дикумила очищали перекристаллизацией из раствора в этаноле, 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил (ТЕМПО) – возгонкой. *n*-Бутанол сушили над CaO и перегоняли в вакууме. Алкоксиамин синтезировали *in situ* при 120°C, добавляя в раствор мономеров ТЕМПО и пероксид бензоила в мольном соотношении 1.2 : 1.0.

Синтез разветвленных полистиролов [17]

Разветвленные полистиролы получали методом радикальной сополимеризации стирола и дивинилбензола при 120°C в отсутствие и в присутствии *n*-бутанола, являющегося плохим растворителем для полистирола. Для проведения полимеризации в режиме обратимой деактивации цепи в раствор мономеров в *n*-бутаноле вводили ТЕМПО и пероксид бензоила в мольном соотношении 1.2 : 1.0. Для увеличения скорости полимеризации добавляли также высокотемпературный инициатор пероксид дикумила (0.3 мас. %). Реакционные смеси перед полимеризацией дегазировали путем многократного повторения цикла замораживание–вакуумирование–размораживание до остаточного давления не более 0.01 мм рт.ст. Полимеризацию проводили при 120°C в запаянных ампулах. Момент (время) гелеобразования t_g определяли визуально по потере текучести реакционной смеси в ампулах–спутниках. Синтез растворимых разветвленных полимеров проводили в отдельных ампулах, которые извлекали из термостата и охлаждали в холодной воде за ~60 мин до момента гелеобразования t_g , что соответствует разнице по конверсии мономеров ~2%, т.е. синтезированные полимеры получали вблизи гелеточки на примерно равном удалении от нее. В одном из синтезов с максимальным содержанием *n*-бутанола полимеризацию также останавливали за 120 мин до момента гелеобразования t_g , что соответствует разнице по конверсии мономеров ~4%. Полученные полимеры сушили от *n*-бутанола и непрореагировавших мономеров при комнатной температуре и давлении менее 10 мм.рт.ст до постоянной массы. Выход полимеров определяли гравиметрическим методом. Высокомолекулярные фракции синтезированных полистиролов получали осаждением из раствора полимера (5 мас. %) в смеси толуола (68 мас. %) и *n*-бутанола (32 мас. %), прикапывая порцию *n*-бутанола до

Таблица 1. Условия синтеза разветвленных полистиролов, время гелеобразования и средние молекулярные массы полимеров. $T = 120^\circ\text{C}$

Полимер	Стирол, мас. %	Дивинилбензол технический, мас. %	<i>n</i> -Бутанол, мас. %	t_g , мин	t , мин	Выход, %	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w \times 10^{-3}$
1	98.14	1.86	0	355	300	65.4	17.8	132
2	70.45	1.34	28.21	550	500	64.7	19.4	201
3	50.86	0.96	48.18	600	480	75.4	20.7	568
4	50.86	0.96	48.18	600	530	77.3	18.0	1600

Примечание. Содержание ТЕМПО 0.86 мас. % (по отношению к мономерам), содержание пероксида бензоила 1.11 мас. % (по отношению к мономерам), содержание пероксида дикумила 0.30 мас. % (по отношению ко всему раствору); t_g — время гелеобразования, t — время синтеза.

получения смеси толуол—*n*-бутанол, содержащей 42 мас. % *n*-бутанола в изотермических условиях (21°C), с последующей декантацией осадка и его сушкой до постоянной массы при 60°C и давлении менее 10 мм.рт.ст.

Методы исследования

Молекулярно-массовое распределение полимеров исследовали методом эксклюзионной хроматографии с помощью хроматографа “Waters Alliance GPCV 2000” (две последовательно соединенные колонки PLgel 5 μm MIXED-C, элюент ТГФ, скорость потока 1 мл/мин, 35°C). Высушенные полимеры растворяли в ТГФ, раствор фильтровали через PTFE-фильтр Anator 25 (Whatman) 0.2 μm . Хроматограммы регистрировали дифференциальным рефрактометром (RI) при 900 нм и детектором многоуглового светорассеяния (MALLS) при 658 нм (DAWN HELEOS II, Wyatt). ММ полимеров определяли одноклеточным методом (SEC-RI), используя RI и калибровку по полистирольным стандартам, и двухдетекторным методом (SEC-RI-MALLS) [31] с применением концентрационного детектора RI и детектора многоуглового светорассеяния MALLS для расчета абсолютной молекулярной массы макромолекул в каждый момент времени. Хроматограммы обрабатывали с помощью программных пакетов Empower и ASTRA v. 5.3.2.20.

Содержание “подвешенных” двойных связей в полимере устанавливали методом озонолиза с помощью анализатора двойных связей АДС-4М. Полимер (~15 мг) растворяли в хлороформе и помещали в реакционный сосуд, термостатированный при 0°C . После термостатирования через полимерный раствор барботировали озono-кислородную смесь. Количество поглощенного озона

пропорционально концентрации двойных связей в растворе. Для калибровки использовали стандартный раствор стилибена.

Спектры ЯМР ^1H регистрировали с помощью сверхпроводящего импульсного широкополосного двухканального спектрометра “ЯМР AVANCE III 500 MHz Bruker” (растворитель CDCl_3 , комнатная температура).

Температуру стеклования полимеров T_g и изменение теплоемкости при переходе из стеклообразного в высокоэластическое состояние Δc_p определяли методом ДСК с использованием калориметра DSC30 термоаналитической системы TA4000 фирмы “Mettler Toledo” с программным обеспечением TA72PS.2. Температурную калибровку измерительной ячейки проводили с использованием безводного *n*-гептана (24.665–4 “Sigma-Aldrich”, $T_m = -90.6^\circ\text{C}$), свежеперегнанной дистиллированной воды ($T_m = -0^\circ\text{C}$) и индия (“Mettler ME-29321”, $T_m = 156.6^\circ\text{C}$). Измерения выполняли на образцах весом ~7 мг, запечатанных в стандартные алюминиевые тигли объемом 40 мкл, при постоянной скорости сканирования 5 град/мин. Температуру стеклования определяли в соответствии со стандартом ASTM E1356 как температуру средней точки между экстраполированными началом и концом стеклования.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Молекулярно-массовое распределение разветвленных полистиролов, синтезированных в среде с ухудшающимся термодинамическим качеством растворителя

Синтез разветвленных полистиролов осуществляли в одинаковых условиях (табл. 1), при которых теоретическая критическая конверсия

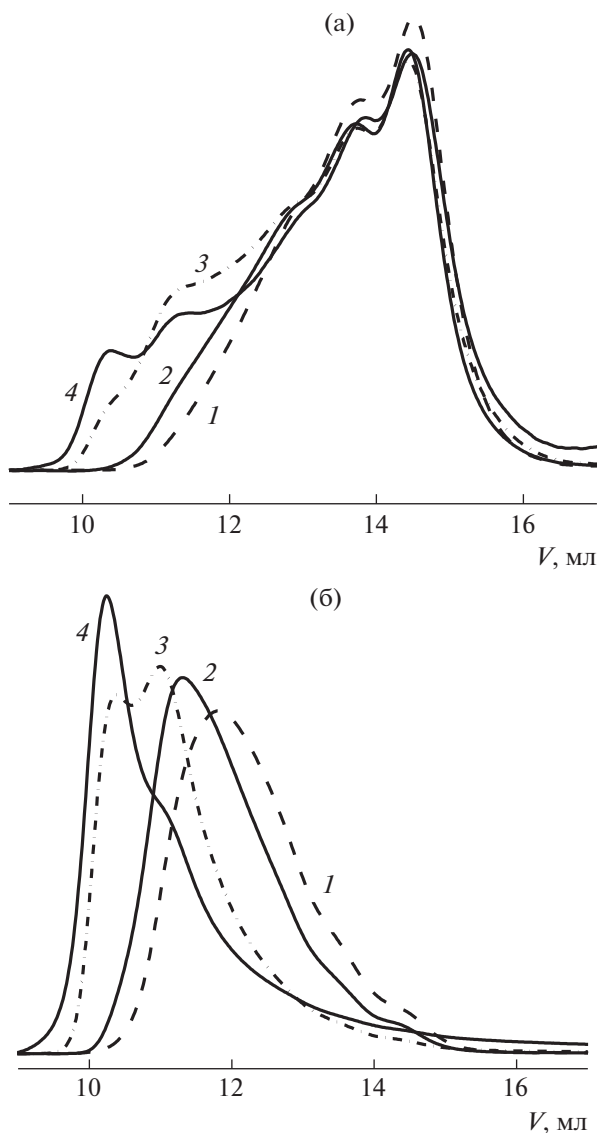


Рис. 1. Хроматограммы разветвленных полистиролов 1 (1), 2 (2), 3 (3) и 4 (4), регистрируемые рефрактометрическим детектором (а) и детектором многоуглового светорассеяния при угле 90° (б). Площади под кривыми приведены к соответствующим выходам табл. 1 (а) и к единице (б).

гелеобразования $C_g = ([\text{ТЕМПО}]_0/2[\text{дивинилбензол}]_0)^{1/2} = 0.5$ (при расчете теоретической критической конверсии гелеобразования не учитываются реакции внутримолекулярной сшивки [32]). Условия синтеза отличаются только содержанием химически инертного осадителя *n*-бутанола. Именно его добавление увеличивает выход полимерного продукта при времени синтеза t , равноудаленного от момента гелеобразования t_g (ср. полимеры 1 и 4), а, следовательно, и критическую конверсию гелеобразования при разбавлении реакционной смеси осадителем.

Известно, что разбавление реакционной смеси химически инертным растворителем приводит

при ТРП к увеличению вероятности циклизации, вследствие чего обычно возрастает критическая конверсия гелеобразования. Циклизация — это внутримолекулярная сшивка, в результате которой расходуются “подвешенные” двойные связи, а средняя молекулярная масса полимера не изменяется, т.е. происходит неэффективный расход “подвешенных” двойных связей с точки зрения образования разветвленных макромолекул. Как видно на рис. 1, на котором представлены хроматографические кривые синтезированных полимеров, с повышением содержания *n*-бутанола в смеси и с приближением к гель-точке (ср. кривые 3 и 4) растет доля высокомолекулярной фрак-

ции. Кратное увеличение молекулярной массы макромолекул может происходить только в результате межмолекулярной сшивки при объединении первичных полимерных цепей и разветвленных макромолекул друг с другом. И, как предполагается, влияние *n*-бутанола на величину критической конверсии гелеобразования проявляется преимущественно не благодаря внутримолекулярной сшивке (циклизации), а за счет ухудшения термодинамического качества среды по ходу реакции из-за расходования мономеров, которые являются хорошими растворителями для полистирола. Ухудшение термодинамического качества среды приводит к недоступности части “подвешенных” двойных связей, находящихся внутри макромолекулярного клубка, вследствие компактизации его размеров, что особенно должно быть характерно для высокоразветвленных макромолекул, состоящих из большого количества первичных полимерных цепей. Это и смещает момент гелеобразования в сторону больших величин конверсии мономеров.

Значительное смещение хроматографических кривых, регистрируемых детектором многоугольного светорассеяния (рис. 1б), в сторону меньших времен элюирования дополнительно подтверждает наличие в полимерном продукте высоко-разветвленных макромолекул.

Эксклюзионный хроматограф, с помощью которого определяли молекулярно-массовые характеристики синтезированных полимеров, снабжен также вязкостным детектором, позволяющим

Таблица 2. Характеристическая вязкость разветвленных полистиролов в растворе тетрагидрофурана ($T = 35^\circ\text{C}$) и количество в них “подвешенных” двойных связей

Полимер	$[\eta]_0$, (г/дл) $^{-1}$	g'	$c \times 10^3$, моль дв.св./г	$(M'_2)_{pol}$
1	0.209	0.38	0.20	3.6
2	0.233	0.31	0.20	3.9
3	0.316	0.20	0.15	3.1
4	—	—	0.15	2.7

Примечание. $(M'_2)_{pol}$ — среднее число “подвешенных” двойных связей на одну макромолекулу разветвленного полистирола.

определить среднюю характеристическую вязкость изучаемых полимеров в ТГФ при 35°C (табл. 2).

Для оценки степени разветвленности используют так называемый вязкостный фактор Зимма

$$g' = \frac{[\eta]_{0br}}{[\eta]_{0lin}},$$

Здесь $[\eta]_{0br}$ и $[\eta]_{0lin}$ — характеристическая вязкость разветвленного и линейного полимера одинаковой молекулярной массы.

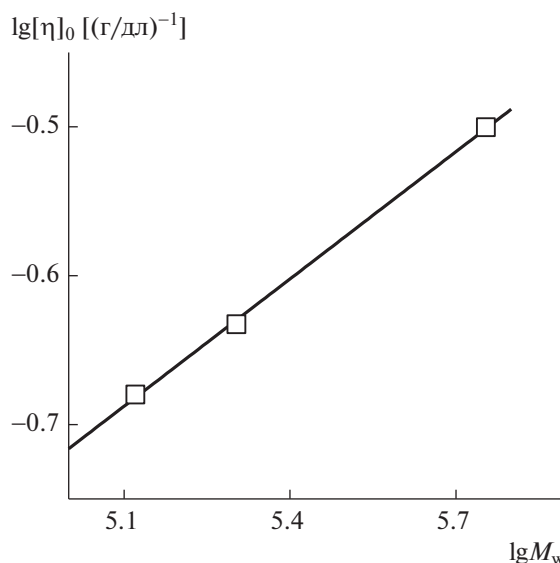


Рис. 2. Зависимость экспериментальных значений характеристической вязкости синтезированных полимеров от их молекулярной массы в ТГФ в логарифмических координатах уравнения Марка—Куна—Хаувинка. $T = 35^\circ\text{C}$.

Таблица 3. Молекулярно-массовые характеристики высокомолекулярных фракций разветвленных полистиролов, определенные одноклеточным (SEC-RI) и двухклеточным методами (SEC-RI-MALLS), и содержание в них “подвешенных” двойных связей

Фракция	Доля фракции, мас. %	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w \times 10^{-3}$	M_w/M_n	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w \times 10^{-3}$	M_w/M_n	$x^= \times 10^3$	$(M_2')_{pol}$
		SEC-RI			SEC-RI-MALLS				
3 _{hbr}	17.6	32.5	78.1	2.4	57.9	145	2.5	8.1	2.5
4 _{hbr}	58.1	48.6	478	9.8	583	2780	4.8	7.3	3.4

Примечание. $x^=$ — мольная доля мономерных звеньев с “подвешенной” двойной связью.

Значения $[\eta]_{0lin}$ находили с помощью уравнения Марка—Куна—Хаувинка

$$[\eta]_0 = K_w \times M_w^a.$$

Для расчета характеристической вязкости линейного аналога разветвленных полистиролов использовали их среднемассовую молекулярную массу M_w (табл. 1), которую определяли двухклеточным методом (SEC-RI-MALLS). Расчет производили с учетом поправки на полидисперсность синтезированных полимеров $K_w = 0.911 \times K$, где K — константа для полистирола в тетрагидрофуране при 25°C (для термодинамически хорошего растворителя изменение температуры на 10°C слабо влияет на величину характеристической вязкости полимера [33]) равная $13.63 \times 10^{-5} (\text{г/дл})^{-1}$, при параметре $a = 0.714$ [34]. Из табл. 2 следует, что средний вязкостный фактор Зимма синтезированных полимеров уменьшается с увеличением доли *n*-бутанола в системе, что явно свидетельствует об изменении степени разветвленности полимеров в ряду $1 < 2 < 3$.

По данным характеристической вязкости и среднемассовой молекулярной массы синтезированных полимеров сделана оценка констант уравнения Марка—Куна—Хаувинка (рис. 2). В ТГФ при 35°C они равны $K = 724.4 \times 10^{-5} (\text{г/дл})^{-1}$, $a = 0.29$. Отметим, что константа a , величина которой определяется изменением степени асимметрии макромолекулы в растворе при изменении молекулярной массы, существенно меньше, чем для линейных полистиролов в этих же растворителях, и заметно меньше значения 0.5, характерного для Θ -условий. Все полученные данные однозначно подтверждают нелинейную архитектуру синтезированных макромолекул.

В соответствии с теорией Флори для невзаимодействующих изолированных случайно разветвленных полимеров в Θ -условиях показатель

уравнения Марка—Куна—Хаувинка $a = 1/4$ [35, 36]. Скейлинговый параметр a для случайно разветвленных полимеров выражается комбинацией двух независимых параметров [37, 38] как $a_{br} = a_{lin} \times \rho$, где a_{lin} — скейлинговый параметр для линейного полимера (равный 1/2 в Θ -условиях); ρ — скейлинговый параметр, связывающий контурную длину разветвленного полимера с его степенью полимеризации $L \sim N^\rho$ и характеризующий топологию разветвления (контурная длина L — это средняя длина полимерной цепи между двумя концами макромолекулы; для линейного полимера контурная длина равна длине полимерной цепи). Отсюда при $a_{br} = 0.29$ и $a_{lin} = 0.714$ в ТГФ при 35°C можно рассчитать скейлинговый параметр ρ для синтезированных разветвленных полистиролов $\rho = a_{br}/a_{lin} = 0.41$. В растворе толуола синтезированные разветвленные полистиролы имеют $a_{br} = 0.43$ при 19°C [17], отсюда при $a_{lin} = 0.788$ [33] параметр $\rho = 0.55$. Необходимо отметить, что скейлинговый параметр ρ , связанный с топологией разветвления, не зависит от термодинамических свойств раствора полимера и может быть использован как универсальный параметр для характеристики синтезируемых разветвленных полимеров. Теоретическое значение ρ для случайно разветвленных полимеров равно 1/2 [38], откуда следует, что синтезированные нами полистиролы, как и ожидалось, относятся к типу случайно разветвленных.

*Количество “подвешенных” двойных связей в разветвленных полистиролах, получаемых при разном разбавлении *n*-бутанолом*

Из данных по содержанию “подвешенных” двойных связей (табл. 2), можно определить их количество в синтезированных полимерах. Видно, что ненасыщенность синтезированных полимеров высокая. В пересчете на среднечисленную

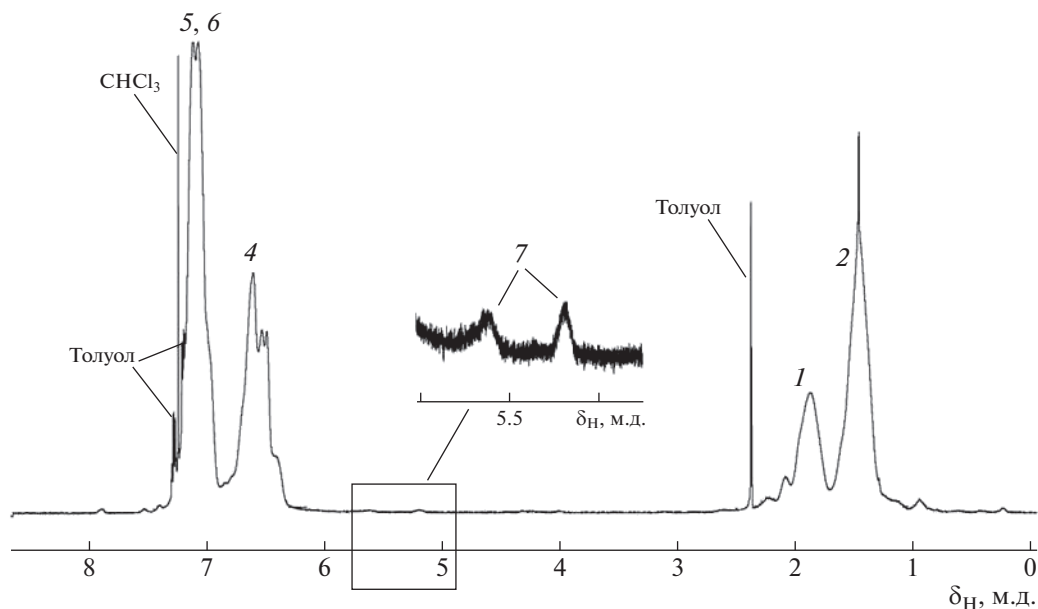


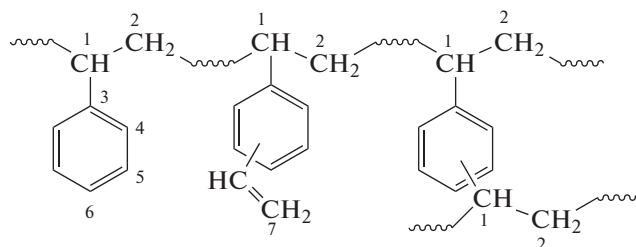
Рис. 3. Типичный спектр ЯМР ^1H раствора высокомолекулярной фракции разветвленного полистирола в CDCl_3 .

молекулярную массу M_n (RI) по формуле $(M'_2)_{\text{pol}} = c^- \times M_n$ макромолекулы содержат в среднем от 2.7 до 3.9 “подвешенных” двойных связей. При этом условия синтеза были выбраны так, чтобы на первичную полимерную цепь при полной конверсии мономера приходилось бы две молекулы дивинилбензола ($[\text{M}_2]_0 : [\text{ТЕМПО}]_0 = 2$).

Высокомолекулярные фракции разветвленных полистиролов 3 и 4 с точки зрения оценки степени циклизации представляют особый интерес, поскольку они получены при максимальном разбавлении реакционной смеси осадителем, и именно высокомолекулярная фракция содержит высокоразветвленные макромолекулы, которые состоят из семи и более первичных полимерных цепей. В табл. 3 представлены их массовые доли в полимерном продукте и молекулярно-массовые характеристики. Содержание высокомолекулярной фракции разветвленного полистирола 4, полученного вблизи геле-точки, составляет 58%, в то время как содержание высокомолекулярной фракции разветвленного полистирола 3, синтезированного при таких же условиях, но выделенного при конверсии мономеров на 2% меньше, составляет всего 18%. А их среднемассовые молекулярные массы M_w (RI-MALLS) различаются в 19 раз, что указывает на интенсификацию объединения первичных полимерных цепей и слабо-разветвленных макромолекул в высокоразветвленные макромолекулы в непосредственной близости к моменту гелеобразования в результате

реакции межмолекулярной сшивки. Появление макромолекул с большей молекулярной массой и большим содержанием “подвешенных” двойных связей может приводить к увеличению вероятности протекания реакции внутримолекулярной сшивки (циклизации), что должно отражаться на существенном сокращении остаточной ненасыщенности (количества “подвешенных” двойных связей) разветвленных полимеров.

В структуру разветвленного полистирола входит три типа мономерных звеньев: звенья стирола, звенья дивинилбензола с “подвешенной” двойной связью, звенья дивинилбензола с двумя прореагировавшими двойными связями, которые могут быть как узлами сшивки между двумя разными первичными полимерными цепями, образующимися при реакции межмолекулярной сшивки, так и узлами сшивки между одной первичной полимерной цепью, образующимися при реакции внутримолекулярной сшивки



На рис. 3 представлен типичный спектр ЯМР ^1H раствора высокомолекулярной фракции раз-

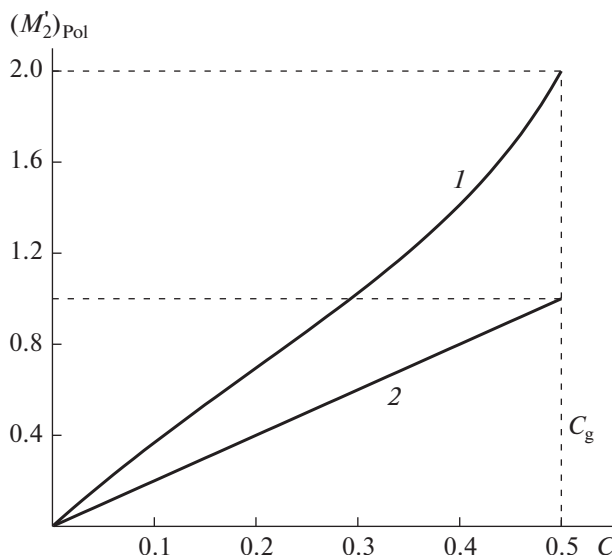


Рис. 4. Теоретическая конверсионная зависимость среднего количества “подвешенных” двойных связей, приходящихся на одну макромолекулу во всем полимерном продукте (1) (расчет по уравнению (1)) и на одну необъединенную первичную полимерную цепь (2), до критической конверсии гелеобразования C_g .

ветвленного полистирола в дейтерохлороформе с указанием сигналов, относящихся к химическим сдвигам протонов при соответствующих атомах углерода, проиндексированных в структурной формуле выше. Кроме сигналов основной цепи полимера на спектре ЯМР ^1H видны сигналы “подвешенной” двойной связи 7. Из соотношения площадей сигналов ЯМР одного протона метиленовой группы 1 (1.87 м.д.) и двух протонов винильной группы 7 (5.2 м.д.) была определена мольная доля звеньев с “подвешенной” двойной связью $x^=$ (табл. 3) и соответственно с учетом среднечисленной молекулярной массы исследованных фракций M_n (RI) рассчитаны средние количества “подвешенных” двойных связей, приходящихся на одну макромолекулу, равные 2.5 и 3.4 для высокомолекулярных фракций разветвленных полистиролов 3 и 4 соответственно. Поскольку разветвленные полистиролы 3 и 4 получены при разном приближении к гель-точке, а с приближением к гель-точке повышается доля высокоразветвленных макромолекул, которые содержат большее количество “подвешенных” двойных связей, вероятность реакции внутримолекулярной сшивки (циклизации) должна увеличиваться. Экспериментальные данные опровергают данное предположение. Мольная доля “подвешенных” двойных связей при приближении к гель-точке практически не изменяется, а среднее количество “подвешенных” двойных связей в высокоразветвленных макромолекулах увеличивается. Это свидетельствует о том, что суще-

ственного неэффективного расходования “подвешенных” двойных связей по пути реакции циклизации не наблюдается.

Согласно теории “живой” трехмерной радикальной полимеризации в точке геля макромолекулы в среднем состоят из двух первичных полимерных цепей [32] и, согласно уравнению

$$(M'_2)_{\text{Pol}} = 2 \frac{(1-C)}{C} \left(\frac{[\text{RX}]_0}{[\text{M}_2]_0 C^2} - 1 \right)^{-1}, \quad (1)$$

в теоретической точке геля в наших условиях макромолекулы во всем полимерном продукте, который включает в себя необъединенные первичные полимерные цепи, слабоветвленные и высоковетвленные макромолекулы, в среднем должны содержать две “подвешенные” двойные связи $(M'_2)_{\text{Pol}} = 2$. В результате объединения первичных полимерных цепей в разветвленные и высоковетвленные макромолекулы в изучаемых экспериментальных условиях теоретическое среднее количество “подвешенных” двойных связей, приходящихся на одну макромолекулу во всем полимерном продукте, увеличивается с конверсией двойных связей мономеров вплоть до критической конверсии гелеобразования C_g (рис. 4, кривая 1) в большей мере, чем повышается их содержание в необъединившихся первичных полимерных цепях (рис. 4, кривая 2). Поскольку массовая доля необъединенных первичных полимерных цепей остается высокой, среднее количество

“подвешенных” двойных связей в макромолекулах, учитывая и первичные полимерные цепи, не должно превышать двух, несмотря на то, что в высокоразветвленных макромолекулах их содержание существенно больше.

Однако экспериментальные данные (табл. 2) свидетельствуют о более высоком содержании “подвешенных” двойных связей. С одной стороны, это обусловлено тем, что в теории не учитывается разная реакционная способность двойных связей стирола и дивинилбензола. Константы их сополимеризации меньше единицы (например, для пары стирол–*m*-дивинилбензол они равны $r_{\text{стирол}} = r_{\text{дивинилбензол}} = 0.58$ [34]), поэтому при малых концентрациях дивинилбензола полимерная цепь должна содержать более высокую долю звеньев дивинилбензола по сравнению с его долей в смеси мономеров и, следовательно, по сравнению с теорией иметь большее количество “подвешенных” двойных связей, приходящихся на первичную полимерную цепь. С другой стороны, в теории не учитываются окклюзионные явления, т.е. недоступность “подвешенных” двойных связей, находящихся внутри макромолекулярного клубка, для растущих радикалов, что должно приводить к сохранению этих связей. В условиях полимеризации в среде с плохим термодинамическим качеством окклюзионные явления проявляются в еще большей степени, особенно для высокоразветвленных макромолекул с молекулярной массой, многократно превышающей молекулярную массу первичных полимерных цепей. В любом случае экспериментальные данные свидетельствуют о том, что синтезированные полимеры имеют высокую ненасыщенность, поэтому их степень циклизации мала (вполне вероятно даже отсутствие циклических структур), и они относятся к классу случайно разветвленных полимеров, а не микро- или наногелей.

Причиной пониженной вероятности циклизации даже при разбавлении полимеризующейся системы осадителем является медленный рост первичных полимерных цепей в режиме “живых” цепей. Благодаря этому локальная концентрация “подвешенных” двойных связей, находящихся в макромолекулярном клубке растущей полимерной цепи, на протяжении большого времени остается невысокой, следовательно, внутримолекулярная сшивка маловероятна. В то же время общая концентрация “подвешенных” двойных связей, принадлежащих одновременно растущим с самого начала процесса первичным полимерным цепям, пропорциональна относительно высокой начальной концентрации агента “живой” полимеризации и конверсии разветвляющего сомоно-

мера, в данном случае ТЕМПО и дивинилбензола соответственно. Кроме того, растущие первичные полимерные цепи большую часть времени находятся в неактивном состоянии, поэтому имеют достаточное время для диффузии к другим макромолекулярным клубкам (что повышает вероятность межмолекулярной сшивки) и для изменения своей конформации на более развернутую, при которой конец растущей полимерной цепи находится на большем удалении от “подвешенной” двойной связи той же макромолекулы. Совокупность таких кинетических и динамических факторов приводит к доминированию межмолекулярной сшивки при проведении трехмерной радикальной полимеризации в режиме “живых” цепей [30], следовательно, до момента гелеобразования циклические структуры практически не образуются, что и подтверждает высокий уровень остаточной ненасыщенности в синтезированных разветвленных полистиролах. При этом даже разбавление полимеризующейся смеси осадителем, который способствует уменьшению размеров макромолекулярного клубка и повышению локальной концентрации “подвешенных” двойных связей в клубке, как следует из представленных данных, не обеспечивает преимущество внутримолекулярной циклизации.

Температура стеклования разветвленных полистиролов

Одной из важных характеристик полимерных материалов является их теплостойкость. Синтезированные полимеры были исследованы методом ДСК для определения их температур стеклования T_g , начала T_{ons} и конца T_{end} перехода полимера из стеклообразного в высокоэластическое состояние, изменения теплоемкости полимера при переходе из стеклообразного в высокоэластическое состояние Δc_p (табл. 4).

Видно, что все разветвленные полистиролы характеризуются меньшей температурой стеклования по сравнению с линейным полистиролом. Разветвленный полистирол 4 с наибольшей долей высокоразветвленных макромолекул имеет температуру стеклования на 28°C ниже T_g линейного полистирола, что указывает на избыточный свободный объем разветвленного полистирола в стеклообразном состоянии. Одной из причин этого является более рыхлая упаковка полимерных цепей вблизи точек ветвления. Кроме того, если линейный полистирол с довольно широким ММР ($M_w/M_n = 11$) характеризуется узкой областью перехода из стеклообразного в высокоэластическое состояние (всего 6°C), то разветвлен-

Таблица 4. Теплофизические характеристики разветвленных полистиролов, определенные методом ДСК

Полимер	$T_g, ^\circ\text{C}$	$T_{ons}, ^\circ\text{C}$	$T_{end}, ^\circ\text{C}$	$\Delta c_p, \text{Дж/г К}$
1	80 ± 1	74 ± 1	86 ± 1	0.39 ± 0.01
2	80 ± 1	71 ± 2	89 ± 1	0.46 ± 0.01
3	88 ± 1	83 ± 2	94 ± 1	0.29 ± 0.01
4	75 ± 1	65 ± 1	85 ± 2	0.24 ± 0.02
Линейный ПС ($M_n = 1.4 \times 10^5$, $M_w = 15 \times 10^5$)	103 ± 1	100 ± 1	106 ± 1	0.34 ± 0.01

ные полимеры переходят из стеклообразного в высокоэластическое состояние в более широком интервале температур, от 12 до 20°C. Стоит отметить, что разветвленные полистиролы 1, 2 и 4 были получены вблизи точки геля, тогда как разветвленный полистирол 3 синтезирован в условиях, аналогичных образцу 4, но время реакции меньше (табл. 1), и, как следствие, полимерный продукт содержит меньше высокоразветвленных макромолекул. Отсюда более высокая температура стеклования и узкий переход из стеклообразного в высокоэластическое состояние. Широкий переход у полимера 4 (с высоким содержанием высокоразветвленных макромолекул) связан с тем, что он состоит из макромолекул с более широким ММР и, как следствие, с более широким распределением по количеству точек ветвления в макромолекулах.

В работе [39] исследовали влияние циклизации на температуру стеклования высокоразветвленных полистиролов, где было показано, что с увеличением степени внутримолекулярной сшивки температура стеклования возрастает. Кроме того, с повышением молекулярной массы высокоразветвленных полистиролов величина температуры стеклования запределивается, как и для линейных полистиролов. Для синтезированных нами разветвленных полистиролов наблюдается уменьшение температуры стеклования по сравнению с линейным полистиролом: с увеличением молекулярной массы температура начала стеклования имеет тенденцию к снижению. Этот экспериментальный факт дополнительно подтверждает отсутствие интенсивного протекания реакции внутримолекулярной сшивки, приводящей к образованию циклических структур в синтезированных полистиролах.

Следует также обратить внимание на то, что в целом для всех четырех разветвленных полистиролов температура стеклования отличается незначительно при довольно существенных изменениях значений среднечисловой молекулярной массы. Основываясь на теории Фокса и Флори, устанавливающей связь температуры стеклования полимера с его молекулярной массой (концентрацией концов полимерной цепи с избыточным свободным объемом) [40–42], авторы работы [43] приводят формулу для температуры стеклования дендримера или макромолекулы, имеющей несколько концов цепи:

$$T_g = T_g^\infty - (\rho N \theta / \alpha) (n_e / M),$$

где ρ – плотность, N – число Авогадро, θ – свободный объем, приходящийся на один конец цепи, α – коэффициент термического расширения свободного объема, n_e – количество концов цепи в макромолекуле, M – молекулярная масса полимера.

Для синтезированных нами разветвленных полистиролов, учитывая, что все первичные полимерные цепи имеют близкую молекулярную массу вследствие протекания радикальной полимеризации в режиме “живых” цепей, количество концов цепи в макромолекуле равно удвоенному количеству первичных полимерных цепей (ППЦ)

с молекулярной массой $M_{\text{ППЦ}}$, т.е. $n_e = 2 \frac{M}{M_{\text{ППЦ}}}$, тогда

$$T_g = T_g^\infty - (\rho N \theta / \alpha) \frac{2}{M_{\text{ППЦ}}}.$$

Из приведенного уравнения следует, что температура стеклования разветвленных полимеров,

получаемых методом трехмерной радикальной полимеризации, определяется молекулярной массой первичных полимерных цепей и не зависит от их количества, равно как и от молекулярной массы самих разветвленных полимеров. С этой точки зрения экспериментальные значения температур стеклования синтезированных разветвленных полистиролов, макромолекулы которых состоят из первичных полимерных цепей одинаковой молекулярной массы, удовлетворительно согласуются с данным выводом (температура стеклования линейного полистирола с молекулярной массой 15000 составляет $\sim 90^\circ\text{C}$ [41]), если принять во внимание множитель $(\rho N\theta/\alpha)$. Отклонения температуры стеклования разветвленных полистиролов с разным содержанием высокоразветвленной фракции от температуры стеклования линейного полистирола с молекулярной массой, равной молекулярной массе первичных полимерных цепей разветвленных полистиролов, может быть обусловлено только уменьшением коэффициента термического расширения свободного объема α , поскольку величина θ определяется химической природой конца цепи и поэтому остается неизменной, а плотность полимеров обычно не изменяется в широких пределах и для разветвленных полимеров даже уменьшается, что должно приводить к меньшим отклонениям температур стеклования от предельной величины T_g^∞ . Таким образом, понижение температуры стеклования с ростом молекулярной массы разветвленных полистиролов при постоянной молекулярной массе первичных полимерных цепей обусловлено уменьшением коэффициента α . Так как тепловое расширение тел является следствием ангармоничности тепловых колебаний частиц тела [44], уменьшение коэффициента теплового расширения вызвано снижением числа колебательных степеней свободы атомных группировок разветвленных макромолекул, особенно вблизи точек ветвления. Отсюда следует, что с увеличением количества точек ветвления в макромолекуле, сопровождающимся снижением температуры стеклования, уменьшается коэффициент термического расширения разветвленных полимеров. Изложенное заключение следует относить к предварительному, поскольку оно требует подтверждения на более широком круге разветвленных полимеров.

Уменьшение разности теплоемкостей разветвленных полистиролов в стеклообразном и высокоэластическом состоянии Δc_p (ср. полимеры 1 и 4 в табл. 4) с повышением содержания высокоразветвленных макромолекул, по-видимому, также

связано с уменьшением числа колебательных степеней свободы атомных группировок разветвленных макромолекул, так как при переходе из стеклообразного состояния в высокоэластическое сегментальная подвижность дополнительно ограничивается узлами сшивок первичных полимерных цепей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разветвленные полистиролы, синтезированные “живой” трехмерной радикальной полимеризацией в среде с ухудшающимся термодинамическим качеством растворителя, имеют больший молекулярный вес по сравнению с полимерами, получаемыми в массе (в хорошем растворителе). Наряду с увеличением экспериментальной критической конверсии гелеобразования этот факт свидетельствует о дополнительном объединении первичных полимерных цепей и слаборазветвленных макромолекул в высокоразветвленные при синтезе разветвленных полимеров в условиях окклюдирования “подвешенных” двойных связей. Сохранение последних в полимере на уровне теоретически рассчитанного количества и выше подтверждает, что в условиях “живой” радикальной полимеризации реакция внутримолекулярной сшивки (циклизации) не является доминирующей даже при разбавлении реакционной смеси осадителем. Увеличение содержания последнего обычно сопровождается уменьшением размеров макромолекулярного клубка и, как следствие, должно приводить к повышению локальной концентрации “подвешенных” двойных связей и вероятности циклизации, чего экспериментально не наблюдается. Таким образом, в изученных условиях синтеза реакция внутримолекулярной сшивки подавлена и образуются именно высокоразветвленные макромолекулы, а не наногели, содержащие циклические структуры.

С увеличением содержания высокоразветвленных макромолекул существенно уменьшаются вязкостный фактор Зимма и константа уравнения Марка—Куна—Хауинка в растворе тетрагидрофурана $a = 0.29$. Рассчитанные из экспериментальных данных величины скейлингового параметра ρ , связывающего контурную длину разветвленного полимера с его степенью полимеризации и характеризующего топологию разветвления, близки к теоретическому значению $\rho = 0.5$ для случайно разветвленных полимеров.

Температура стеклования разветвленных полистиролов с увеличением молекулярной массы имеет тенденцию к понижению с 80 до 75°C , что

косвенно подтверждает отсутствие циклических структур в макромолекулах и демонстрирует возможности регулирования теплостойкости полимеров: температура стеклования разветвленных полимеров, синтезируемых методом трехмерной радикальной полимеризации, зависит не от их молекулярной массы, а от молекулярной массы первичной полимерной цепи.

Работа выполнена по теме государственного задания (номер государственной регистрации АААА-А19-119041090087-4).

В работе использовано оборудование Аналитического центра коллективного пользования Федерального исследовательского центра проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук (№ 40607).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Korolev G.V. // Russ. Chem. Rev. 2003. V. 72. № 3. P. 197.
2. Korolev G.V., Bubnova M.L., Makhonina L.I., Bakova G.M. // Polymer Science A. 2005. V. 47. № 7. P. 653.
3. Estrina G.A., Gur'eva L.L., Komarov B.A., Bogdanova L.M., Kurochkin S.A., Estrin Y.I. // Polymer Science B. 2018. V. 60. № 1. P. 1.
4. Kurmaz S.V., Grubenko G.A., Knerelman E.I., Davydova G.I., Torbov V.I., Dremova N.N. // Mendeleev Commun. 2014. V. 24. № 2. P. 125.
5. Kurmaz S.V., Fadeeva N.V., Gorshkova A.I., Kurochkin S.A., Knerelman E.I., Davydova G.I., Torbov V.I., Dremova N.N., Konev D.V., Kurmaz V.A., Ignatiev V.M., Emelyanova N.S. // Materials. 2021. V. 14. P. 6757.
6. Vygodskii Y.S., Volkova T.V., Sakharova A.A., Sapozhnikov D.A., Nikiforova G.G., Matieva A.M. // Polymer Science A. 2006. V. 48. № 7. P. 683.
7. Chesnokov S.A., Lenshina N.A., Arsenyev M.V., Kovylin R.S., Baten'kin M.A., Poddel'sky A.I., Abakumov G.A. // Appl. Organometal. Chem. 2017. V. 31. № 2. e3553.
8. Novakov I.A., Vygodskii Y.S., Vaniev M.A., Volkova T.V., Lukyanichev V.V., Sidorenko N.V. // Polymer Science A. 2007. V. 49. № 4. P. 388.
9. Liao W., Liao Q., Xiong Y., Li Z., Tang H. // J. Photochem. Photobiol. A. 2023. V. 435. 114297.
10. Li Q., Tang L., Xia Y., Li B. // Macromol. Rapid Commun. 2013. V. 34. № 2. P. 185.
11. Si C., Hu G., Jiang W., Sun P., Cao J., Ji R., Li A., Zhang Q. // Biomacromolecules. 2022. V. 23. № 10. P. 4327.
12. Kurmaz S.V., Ivanova I.I., Fadeeva N.V., Perepelitsina E.O., Lapshina M.A., Balakina A.A., Terent'ev A.A. // Polymer Science A. 2022. V. 64. № 5. P. 434.
13. Qiang R., Fanghong G., Chunlin L., Guangqun Z., Bibiao J., Chao L., Yunhui C. // Eur. Polym. J. 2006. V. 42. № 10. P. 2573.
14. Li W., Yoon J.A., Zhong M., Matyjaszewski K. // Macromolecules. 2011. V. 44. № 9. P. 3270.
15. Yang H.-J., Jiang B.-B., Huang W.-Y., Zhang D.-L., Kong L.-Z., Chen J.-H., Liu C.-L., Gong F.-H., Yu Q., Yang Y. // Macromolecules. 2009. V. 42. № 16. P. 5976.
16. Kurochkin S.A., Silant'ev M.A., Perepelitsyna E.O., Grachev V.P. // Eur. Polym. J. 2014. V. 57. P. 202.
17. Kurochkin S.A., Makhonina L.I., Vasil'ev S.G., Perepelitsina E.O., Zabrodin V.A., Bubnova M.L., Volkov V.I., Grachev V.P. // Polymer Science A. 2017. V. 59. № 5. P. 613.
18. Liu G., Qui Q., An Z. // Polym. Chem. 2012. V. 3. № 2. P. 504.
19. Shen W., Chang Y., Liu G., Wang H., Cao A., An Z. // Macromolecules. 2011. V. 44. № 8. P. 2524.
20. van Ruymbeke E., Muliawan E.B., Vlassopoulos D., Gao H., Matyjaszewski K. // Eur. Polym. J. 2011. V. 47. № 4. P. 746.
21. Shi X., Miao M., An Z. // Polym. Chem. 2013. V. 4. № 6. P. 1950.
22. Tan J., Rao X., Wu X., Deng H., Yang J., Zeng Z. // Macromolecules. 2012. V. 45. № 21. P. 8790.
23. Pan G., Zhang Y., Guo X., Li C., Zhang H. // Biosens. Bioelectron. 2010. V. 26. № 3. P. 976.
24. Abe M., Kametani Y., Uemura T. // J. Am. Chem. Soc. 2023. V. 145. № 4. P. 2448.
25. Korolev G.V., Kochneva I.S., Bakova G.M., Berezin M.P., Makhonina L.I. // Polymer Science A. 2002. V. 44. № 9. P. 936.
26. Huang J., Wang W.-J., Li B.-G., Zhu S. // Macromol. Mater. Eng. 2013. V. 298. № 4. P. 391.
27. Ercole F., Thissen H., Tsang K., Evans R.A., Forsythe J.S. // Macromolecules. 2012. V. 45. № 20. P. 8387.
28. Park H.Y., Kloxin C.J., Fordney M.F., Bowman C.N. // Dental Mater. 2012. V. 28. № 8. P. 888.
29. Yu Q., Zhou M., Ding Y., Jiang B., Zhu S. // Polymer. 2007. V. 48. № 24. P. 7058.
30. Kurochkin S.A., Grachev V.P. // Polym. Sci. C. 2015. V. 57. № 1. P. 20.
31. Wyatt P.J. // Anal. Chim. Acta. 1993. V. 272. № 1. P. 1.
32. Kurochkin S.A. // Polymer Science B. 2010. V. 52. № 1–2. P. 109.
33. Будтов В.П. Физическая химия растворов полимеров. СПб.: Химия, 1992.
34. Polymer Handbook. 4 ed. / Ed. by J. Brandrup, E.H. Immergut, E.A. Grulke; ass. ed. by A. Abe, D.R. Bloch. New York; Chichester; Weinheim; Brisbane; Singapore; Toronto: Wiley, 1998.
35. Zimm B.H., Stockmayer W.H. // J. Chem. Phys. 1949. V. 17. № 12. P. 1301.

36. *De Gennes P.-G.* // *Biopolymers*. 1968. V. 6. № 5. P. 715.
37. *Everaers R., Grosberg A.Y., Rubinstein M., Rosa A.* // *Soft Matter*. 2017. V. 13. P. 1223.
38. *Rosa A., Everaers R.* // *Phys. Rev. E*. 2017. V. 95. № 1. 012117.
39. *Akabori K.-I., Atarashi H., Ozawa M., Nagamura T., Tanaka K.* // *Polymer*. 2009. V. 50. № 20. P. 4868.
40. *Fox Jr., Thomas G., Flory P.J.* // *J. Appl. Phys.* 1950. V. 21. № 21. P. 581.
41. *Bueche F.* *Physical Properties of Polymers*. New York: Interscience, 1962.
42. *Привалко В.П.* Молекулярное строение и свойства полимеров. Л.: Химия, 1986.
43. *Wooley K.L., Hawker C.J., Pochan J.M., Frechet J.M.J.* // *Macromolecules*. 1993. V. 26. № 7. P. 1514.
44. *Аскадский А.А., Кондращенко В.И.* Компьютерное материаловедение полимеров. М.: Научный мир, 1999. Т. 1.