

3. Б. А. Долгоплоск, Б. Л. Ерусалимский, Е. Б. Миловская, Г. П. Беловская, Докл. АН СССР, **120**, 783, 1958.
 4. Е. Н. Кропачева, Б. А. Долгоплоск, В. Ф. Оттен, К. Г. Голодова, Ж. общ. химии, **29**, 1853, 1959.
-

УДК 541.64:543.422.27

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОСТРАНСТВЕННО-СШИТЫХ ПОЛИМЕРОВ ОЛИГОМЕТАКРИЛАТОВ МЕТОДОМ ПАРАМАГНИТНОГО ЗОНДА

*С. М. Киреева, А. Л. Коварский, Ю. М. Сивергин,
А. М. Вассерман, А. А. Берлин*

Ранее было показано [1, 2], что частота вращательной диффузии стабильного радикала (парамагнитного зонда) в линейных полимерах, а также в структурированных полимерах с небольшой концентрацией поперечных связей определяется интенсивностью сегментальных движений макромолекул. При этом исследовали в основном каучукоподобные полимеры, длина сегмента в которых соизмерима с размерами радикалов.

В настоящей работе методом парамагнитного зонда исследовали сетчатые полимеры олигометакрилатов (ОМА), в которых длина отрезка цепи между поперечными связями значительно меньше длины кинетического сегмента.

Исследовали ряд полимеров гликольдиметакрилатов (ГДМ), отличающихся длиной олигомерного блока и имеющих общую формулу



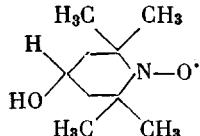
где $\text{R} = -(\text{CH}_2)_n-$ при $n = 2$ (МЭ), 3(МП), 4(МБ), 6(МГ), 10(МД); $- (\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O})_n-$ при $n = 2$ (МОЭ-2), 3(МОЭ-3); $-\text{CH}_2 - \text{C}(\text{CH}_3)_2 - \text{CH}_2 -$ (МНПГ) и $-(\text{CH}_2)_4 - [\text{OOC} - (\text{CH}_2)_8 - \text{COO} - (\text{CH}_2)_4]_2 -$ (МБС-2)

и олигокарбонатметакрилатов (ОКМ) на основе этиленгликоля (ОКЭМ), диэтиленгликоля (ОКДМ) и бутандиола-1,4 (ОКБМ).

Синтез и очистку ГДМ осуществляли по методике [3]. Полимеризацию проводили в изотермических и адабатических условиях аналогично [3, 4]. Трехмерная полимеризация ОМА происходит за счет ненасыщенных концевых групп. При этом олигомерные блоки выполняют роль поперечных связей между основными метакрилатными цепями [5].

Степень превращения и концентрация поперечных связей c в полученных полимерах приведены в табл. 1. Поскольку исследуемые полимеры отличались длиной олигомерного блока, одна и та же концентрация поперечных связей достигалась при различных степенях превращения. При этом процесс полимеризации проводили до максимально возможной глубины превращения. Следует отметить, что в полимерах, приведенных в таблице, отрезок цепи между поперечными связями равен одному звену.

В качестве парамагнитного зонда использовали стабильный азотокислый радикал



Радикал вводили в полимеры двумя способами: при набухании полимера в растворе радикала в бензоле с последующей откачкой растворителя и диффузией из паров. Частота вращения радикала не зависела от способа его введения в полимер. Концентрация парамагнитных частиц в образцах составляла 10^{16} – 10^{17} спин/ см^3 . Спектры ЭПР записывали на спектрометре ЭПР-2 ИХФ. Частоту вращения парамагнитного зонда v рассчитывали аналогично [1], точность определения частоты вращения составляла $\pm 10\%$.

Частоты вращения зонда при 423° К приведены в табл. 1. Из данных таблицы видно, что в полимерах ряда ГДМ, а также ОКМ, при близких концентрациях поперечных связей частоты вращения зонда v при 423° К близки и почти не зависят от природы и длины олигомерного блока при его увеличении от 2 до 10 атомных групп. Можно было ожидать, что образование трехмерной структуры приведет к уменьшению молекулярной подвижности полимера. Однако частоты вращения радикала в структурированных полимерах близки к частотам вращения в линейном полиметилметакрилате (ПММА).

Таблица 1

Частоты вращения парамагнитного зонда в полимерах при 423° К

Полимер на основе	Способ полимеризации	Степень превращения, %	$c \cdot 10^{-21} \text{ ед/см}^3$	$v \cdot 10^{-9} \text{ сек}^{-1}$
Диметакрилат этиленгликоля (МЭ)	Адиабатический	52	2,1	2,2
Диметакрилат пропиленгликоля-1,3 (МП)	»	61	2,3	2,0
Диметакрилат бутандиола-1,4 (МБ)	»	60	2,1	2,0
Диметакрилат гександиола-1,6 (МГ)	»	64	2,0	2,3
Диметакрилат декандиола-1,10 (МД)	»	80	2,0	2,0
Диметакрилат 2,2-диметилпропиленгликоля-1,3 (МНПГ)	Изотермический	42	1,4	3,0
Диметакрилат триоксиэтиленгликоля (МОЭ-3)	Адиабатический	66	2,0	1,7
Диметакрилат диоксиэтиленгликоля (МОЭ-2)	Изотермический	40	1,5	3,6
Диметакрилат бутиленгликольсебацината (МБС-2)	»	100	0,8	10,1
ОКЭМ	Адиабатический	78	1,6	3,6
ОКДМ	Изотермический	80	1,5	3,1
ОКВМ	Адиабатический	95	1,8	2,5

Влияние изменения концентрации поперечных связей на частоты вращения радикала-зонда исследовали на блок-сополимерах МЭ с ММА. Как видно из приведенных ниже данных, с увеличением густоты сетки частоты вращения зонда изменяются незначительно (при увеличении концентрации поперечных связей в 50 раз v зонда уменьшается менее чем в два раза).

Мольное соотношение

МЭ : MMA	1 : 2	1 : 6	1 : 20	1 : 200	ПММА
$c \cdot 10^{-21} \text{ ед/см}^3$	1,5	0,7	0,3	0,03	—
$v \cdot 10^{-9} \text{ сек}^{-1}$	1,3	1,6	1,7	2,0	2,0

Поскольку основные цепи в исследуемых полимерах состоят из мало-подвижных метакрилатных групп, их спшивание более подвижными олигомерными блоками не приводит к уменьшению молекулярной подвижности полимерных цепей. Однако при увеличении длины олигомерного блока примерно до 40 атомных групп (в случае МБС-2) частота вращения зонда значительно увеличивается. Последнее может быть вызвано пластифицирующим действием более гибкого по сравнению с полиметакрилатными цепями олигомерного блока, приводящего к увеличению интенсивности молекулярных движений.

Интересно сравнить значения энергии активации E и предэкспоненциальных множителей v_0 частот вращения радикала-зонда в исследованных

сетчатых полимерах (табл. 2) с данными, полученными для линейных полимеров.

В работах [1, 2] было показано, что в линейных полимерах с гибкими цепями (эластомерах) значения $E = 8-20$ ккал/моль, $v_0 \approx 10^{15}-10^{20}$ сек $^{-1}$. Возможной причиной высоких значений E и v_0 является кооперативный характер сегментального движения в линейном полимере [6]. Анализ значений E и v_0 , представленных в табл. 2, показывает, что в исследованных полимерах эти параметры значительно ниже, чем в эластомерах.

Таблица 2

Предэкспоненциальные множители и энергия активации частот вращения парамагнитного зонда в полимерах

Полимер на основе	$\Delta T, ^\circ\text{C}$	$E, \text{ ккал/моль}$	v_0
МЭ	60—180	2,8	$6,0 \cdot 10^{10}$
МБ	90—150	2,9	$6,0 \cdot 10^{10}$
МД	40—180	2,5	$4,0 \cdot 10^{10}$
ММА	95—140	4,0	$1,2 \cdot 10^{12}$
МБС-2	25—100	6,0	$1,3 \cdot 10^{13}$

При структурировании эластомеров происходит уменьшение их молекулярной подвижности [1]. При спшивании жесткоцепных полимеров более мягкими поперечными мостиками этого эффекта не наблюдается ввиду высокой степени спшивания. С другой стороны, может иметь место пластификация системы олигомерными блоками, если их длина составляет около 40 атомных групп.

Выводы

Частота вращения радикала-зонда в сетчатых полимерах олигомеракрилатов с высокой концентрацией поперечных связей слабо зависит от природы олигомерного блока и густоты пространственной сетки. Основные цепи в исследуемых полимерах состоят из малоподвижных метакрилатных групп, и спшивание их более «мягкими» короткими олигомерными блоками не приводит к уменьшению молекулярной подвижности. С увеличением длины олигомерного блока до 40 атомных групп начинает проявляться эффект пластификации системы. В результате возрастают молекулярная подвижность полимера и частота вращения радикала-зонда. Энергия активации вращения радикала в этих полимерах значительно ниже, чем в линейных, и составляет 2—4 ккал/моль.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
1 II 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. А. М. Вассерман, А. Л. Бучаченко, А. Л. Коварский, М. Б. Нейман, Высокомолек. соед., А10, 1930, 1968.
2. А. Л. Коварский, С. Н. Аркина, А. М. Вассерман, Высокомолек. соед., Б12, 38, 1970.
3. А. А. Берлин, В. Т. Шашкова, Н. Б. Миренская, Ю. М. Сивергин, Т. Я. Кефели, Е. Т. Аверкин, Plaste und Kautschuk, 18, 12, 1971.
4. Ю. М. Сивергин, Н. Б. Миренская, В. Т. Шашкова, Б. М. Коварская, Т. Я. Кефели, А. А. Берлин, ВИНИТИ АН СССР, № 1043-69 ДЕП.
5. А. А. Берлин, Т. Я. Кефели, Г. В. Королев, Полиэфиракрилаты, изд-во «Наука», 1967.
6. Г. И. Лихтенштейн, Т. В. Трошкова, Молекулярная биология, 2, 654, 1968.