

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XX

1978

№ 9

УДК 541.64:539.2:

## СИНТЕЗ И ГЕТЕРОГЕННАЯ СТРУКТУРА АНИОННЫХ СЕТОК ИЗ ОЛИГОЭФИРАКРИЛАТОВ

Липатова Т. Э., Кузьменко Л. С., Шилов В. В.,  
Миненко Н. Н.

По механизму анионной полимеризации синтезированы полимерные сетки на основе  $\alpha$ ,  $\omega$ -диметакрил-бис-(триэтиленгликоль)-,  $\alpha$ ,  $\omega$ -диметакрил-бис-(диэтиленгликоль)- и  $\alpha$ ,  $\omega$ -диметакрил-бис-(этиленгликоль)-фталатов. Определены зависимости выходов трехмерных полимеров от концентрации катализатора. Проведено рентгенографическое исследование полученных сетчатых полимеров в области малых углов рассеяния. Установлен характер гетерогенной структуры и взаимосвязь их образования с особенностями полимеризационного процесса. Определены параметры микрогетерогенной структуры сеток и найдена их связь с геометрическими характеристиками исходных олигомерных цепей и с условиями проведения синтеза.

Ненасыщенные олигоефиракрилаты (ОЭА) широко используются в технике. Их отверждение осуществляют обычно по радикальному механизму. Анионная полимеризация позволяет значительно расширить возможности управления структурой полимера, получаемого на основе одного и того же олигомера [1, 2].

При исследовании таких полимеров, полученных по анионному механизму, нами было показано, что ОЭА-сетки характеризуются очень большой интенсивностью малоуглового рассеяния. Было высказано предположение, что это рассеяние обусловлено гетерогенной структурой изучаемых полимеров.

Известно, что специфические особенности формирования сетчатых полимеров и молекулярная структура исходного олигомерного блока вносят существенный вклад в формирование сетчатого полимера [1, 3]. Поэтому представлялось необходимым более детальное исследование таких сеток, полученных из ОЭА с различной длиной углеводородной цепи между полимеризующимися группами.

В настоящей работе исследована взаимосвязь закономерностей образования сетчатых полимеров, полученных из  $\alpha$ ,  $\omega$ -диметакрил-бис-(триэтиленгликоль)-(ОЭА-1),  $\alpha$ ,  $\omega$ -диметакрил-бис-(диэтиленгликоль)-(ОЭА-2) и  $\alpha$ ,  $\omega$ -диметакрил-бис-(этиленгликоль)-фталатов (ОЭА-3) и параметров их гетерогенной структуры с использованием дифракции рентгеновых лучей под малыми углами.

**Приготовление образцов.** ОЭА-1, ОЭА-2 и ОЭА-3 были очищены в хроматографической колонке, наполненной прокаленной окисью алюминия. Показатели преломления очищенных ОЭА-1, ОЭА-2, ОЭА-3  $n_D^{20} = 1,4920$ ; 1,4998 и 1,5000 соответственно. Очищенные реагенты загружали в трехсекционный сосуд в атмосфере аргона и тщательно дегазировали. Полимеризацию проводили в вакууме в растворе в ТГФ. Катализатор (нафталиннатрий) готовили обычным способом [4]. Сетчатые полимеры из ОЭА-1, ОЭА-2 и ОЭА-3 получали по механизму «живой» анионной полимеризации в соответствии с методикой, описанной ранее [4, 5].

**Описание эксперимента.** Для изучения характера микрогетерогенной структуры полученных полимеров использовали метод малоуглового рассеяния рентгеновых лучей. Как известно [6–8], этот метод позволяет оценить размеры и характер неоднородностей в системе порядка  $10\text{--}10^3 \text{ \AA}$ .

Для исследования были взяты образцы сетчатых полимеров, соответствующие точкам 1–5 на кривой зависимости выхода концентрации катализатора (рис. 1). Эти точки соответствуют следующим особенностям процесса полимеризации: максимальному выходу сетчатого полимера (точки 1–3) для ОЭА-1, ОЭА-2 и ОЭА-3; максимальному выходу растворимого полимера (точка 4) для ОЭА-2; сетчатому полимеру, полученному при  $c_K$ , соизмеримом с концентрацией олигомера (точка 5) для ОЭА-3.

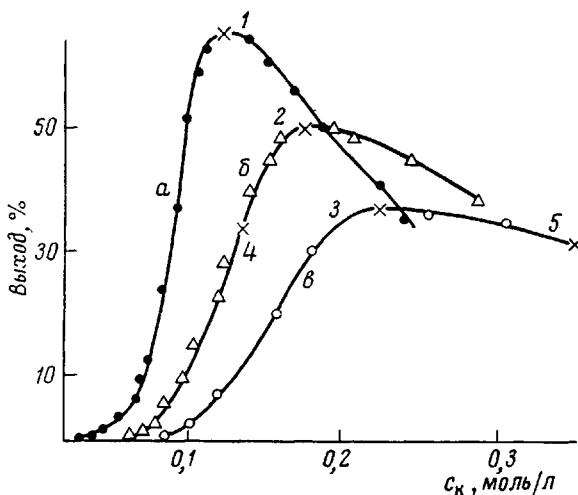


Рис. 1. Зависимости выхода сетчатых полимеров от концентрации нафталиннатрия  $c_K$ . Полимеры получены на основе: а – ОЭА-1, б – ОЭА-2, в – ОЭА-3. Обозначения точек – в тексте

Кривые интенсивности рентгеновых лучей были получены на малоугловом дифрактометре в  $\text{Cu } K_{\alpha}$ -излучении. Коллимацию первичного пучка осуществляли по методу Кратки [9–11]. Монохроматизацию излучения проводили методом полного внутреннего отражения [12] и никелевым фильтром. Рассеянное излучение регистрировали сцинтилляционным счетчиком, управляемым ведущим счетчиком (монитором). Монитор регистрировал флуоресцентное излучение от краев выходной щели камеры. Весь узел регистрации функционировал в соответствии со схемой, изложенной в работе (13). Съемку дифрактограмм производили в режиме автоматического шагового сканирования счетчика.

Для приведения кривых рассеяния к абсолютной шкале было использовано значение интенсивности рассеяния стандартным образцом Lupolen'a, полученным из лаборатории профессора Кратки.

Расчет характеристик микрогетерогенной структуры сетчатых полимеров проводили на ЭВМ «МИР-1».

На рис. 1 приведена зависимость выходов сетчатых полимеров, полученных из олигомеров различного строения, от концентрации катализатора. Видно, что кривые 1–3 имеют экстремальный характер, причем в порядке уменьшения длины цепи между полимеризующимися группами происходит сдвиг максимума в область больших концентраций катализатора и уменьшение его абсолютной величины.

Уменьшение абсолютной величины максимального выхода сетчатого полимера в ряду ОЭА-1, ОЭА-2, ОЭА-3 можно объяснить уменьшением критического значения  $M$  разветвленных растворимых фрагментов, из которых строится сетка [1]. Очевидно, последнее связано с сужением набора конформеров для более коротких цепей и, соответственно, с ухудшением возможностей образования сетчатых структур.

Сдвиг максимального выхода сетчатых полимеров в область больших концентраций катализатора в этом ряду мы объясняем увеличением в нем условного удельного заряда сетчатых фрагментов.

Следует отметить, что особенностью анионной полимеризации исследуемых систем является наличие в исходном ОЭА двух видов групп, способных принять электрон (фталатной и метакрилатной), которые обладают различным средством к электрону и разделены системой  $\sigma$ -связей различной длины. Ранее при исследовании анионной полимеризации ОЭА-1 [4] было показано, что у фталатных колец средство к электрону больше. Следовательно, распределение зарядов в полимеризующихся олигомерах.

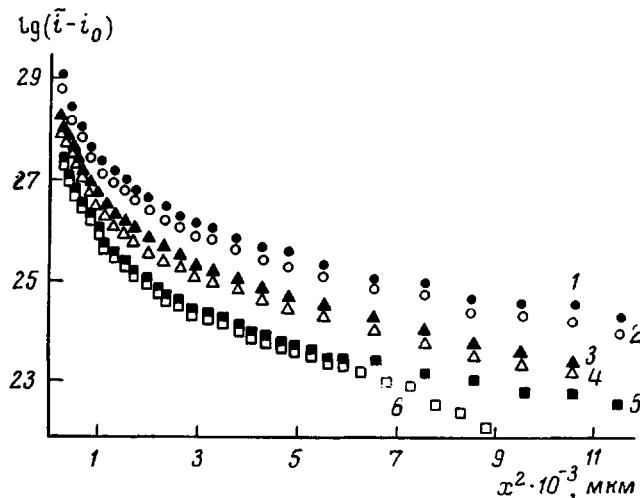


Рис. 2. Кривые малоуглового рассеяния рентгеновых лучей образцов, полученных на основе: 1, 2 – ОЭА-3, 3–5 – ОЭА-2, 6 – ОЭА-1

значительно сдвинуто в сторону более вероятного нахождения электрона на фталатных кольцах. Количество фталатных колец в единице объема полимеризующейся системы в случае ОЭА-3 значительно больше, чем в случае ОЭА-1; следовательно, величина условного удельного заряда в первом случае гораздо выше. Это вместе с ограничением конформационного набора для более коротких цепей приводит к созданию больших кулоновских и стерических затруднений при формировании полимерной сетки, что ведет к необходимости увеличения содержания катализатора для получения максимальной величины выхода полимера.

На рис. 2 приведены кривые малоуглового рассеяния рентгеновых лучей в анализируемых соединениях. Видно, что для всех исследованных сеток характерен чрезвычайно высокий уровень малоуглового рассеяния.

Приведенные кривые условно можно разделить на три группы: 1) ОЭА-3 (2 образца); 2) ОЭА-2 (2 образца); 3) ОЭА-1 и ОЭА-2 полученный путем электрохимического инициирования.

Высокий уровень рассеяния системы свидетельствует о чрезвычайно развитой гетерогенности полимера. Это может найти объяснение в наличии областей с резко отличающейся электронной плотностью. Для аморфных полимеров, полученных в блоке, характерны незначительные флуктуации электронной плотности на уровне надмолекулярных образований [14–19]. Следовательно, в рамках флуктуаций электронной плотности, обусловленной наличием более или менее упорядоченных областей, резкое увеличение рассеивающей способности исследуемых сеток объяснить невозможно. Имеются указания на то, что рассеивающая способность в области малых углов может значительно увеличиться за счет внедрения посто-

ронных включений [15]. Такими включениями в настоящем случае могли бы являться частицы катализатора. Однако для сетки, полученной путем электрохимического инициирования анионной полимеризации, наблюдается практически такой же уровень рассеяния, как и для остальных образцов. Следовательно, для объяснения высокой интенсивности рассеяния исследуемых сеток необходимо привлечь другие гипотезы. Известно, что сетки, полученные в растворителе, в зависимости от механизма и условий полимеризации могут характеризоваться различной степенью микропористости [20]. Наличие микропор приводит к большим локальным различиям электронной плотности и, как следствие, к резкому повышению рассеивающей способности материала.

**Количественные характеристики микрогетерогенной структуры сетчатых полиэфиракрилатов, полученных по анионному механизму**

Полимер на основе	$l_c$ , Å	$l_p$ , Å	$R_1$ , Å	$R_2$ , Å	$S/V$ , м <sup>2</sup> /г	$\phi$ , %	$\langle \Delta \eta \rangle^2 \cdot 10^2$
•							
ОЭА-1	895	—	60	580	0,07	0,27	0,12
ОЭА-2 *	965	725	60	580	0,13	0,31	0,13
ОЭА-2	710	450	55	420	0,52	0,74	0,33
	690	450	55	420	0,52	0,74	0,33
ОЭА-3	635	280	60	460	2,8	2,5	1,1
	650	400	60	460	3,8	4,7	2,1

\* Получен при электрохимическом инициировании.

На рис. 2 видно, что гетерогенная структура сеток, образующихся при данном механизме полимеризации, в значительной степени зависит от строения олигомерных молекул и в гораздо меньшей степени от условной анионной полимеризации. Однако резкое изменение метода получения полимера приводит к существенному изменению гетерогенной структуры полимера: так, кривая, характеризующая сетчатый полимер, полученный из ОЭА-2 путем электрохимического инициирования (кривая 5), значительно отличается от двух кривых, характеризующих ОЭА-2, полученных путем химического инициирования (кривая 3, 4).

Более или менее плотная упаковка микрообластей гетерогенной структуры обычно приводит к интерференционным максимумам на кривых малоуглового рассеяния [6]. Отсутствие таких эффектов свидетельствует о «разбавленном» характере гетерогенной структуры, т. е. о значительном превышении расстояний между областями гетерогенности над размерами этих областей.

После математической обработки кривых малоуглового рассеяния, изображенных на рис. 2, были получены приведенные в таблице количественные характеристики микрогетерогенной структуры: протяженность областей гетерогенности  $l_c$  [6, 21, 22]; средние размеры областей негомогенной структуры  $l_p$  [19, 21–23]; средние радиусы областей гетерогенной структуры  $R_1$  и  $R_2$  [6–8, 19, 24, 25]; удельная внутренняя поверхность  $S/V$  [6, 26]; флюктуация электронной плотности системы  $\langle \Delta \eta \rangle^2$  [26]; объемная доля микропустот  $\phi_1(1-\phi_1)$ , вычисленная на основании соотношения  $\langle \Delta \eta^2 \rangle = \phi_1(1-\phi_1)(\rho_1-\rho_2)^2$  [19] (в случае пустот  $\rho_2=0$ , поэтому  $\phi_1(1-\phi_1)=\langle \Delta \eta^2 \rangle/\rho_1^2$ ); толщина переходного слоя между фазами, определенная в соответствии с программой Фонка [27]. Из таблицы видно, что в ряду ОЭА-3, ОЭА-2, ОЭА-1 происходит увеличение  $l_c$  от 600 до 900 Å. Для ОЭА-2, полученного методом электрохимического инициирования,  $l_c$  является наибольшим — 960 Å. Следовательно, для всех сеток, полученных

при одинаковом механизме инициирования, наблюдается корреляция  $l_c$  с длиной цепи между полимеризующимися группами. Однако для сетки, полученной существенно иным способом (электрохимическое инициирование), наблюдается отклонение от этой зависимости.

Величины  $l_p$  определены по асимптотическому ходу кривых малоуглового рассеяния при наибольших углах. В соответствии с этим можно отметить, что наличие различных по размерам микропор должно приводить к различию между величинами  $l_c$  и  $l_p$ , поскольку  $l_c$  является интегральным критерием, а величина  $l_p$  существенно зависит от наличия более мелких областей гетерогенности. Поэтому, анализируя различия между  $l_c$  и

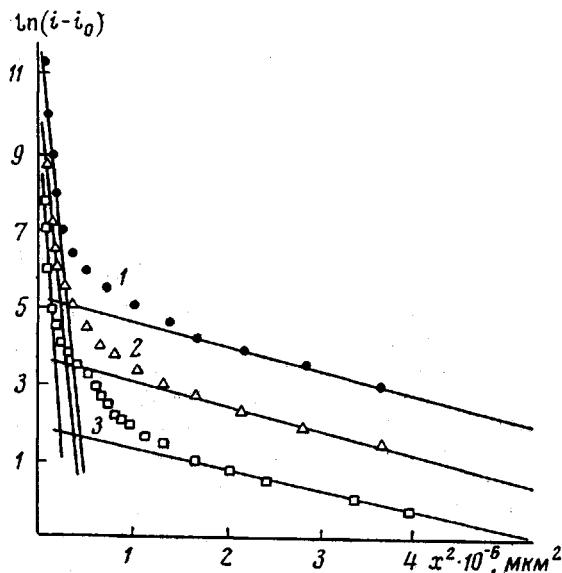


Рис. 3. Зависимости натуральных логарифмов интенсивностей рассеяния от квадратов углов рассеяния  $x^2$ . Полимеры на основе: 1 – ОЭА-3, 2 – ОЭА-2, 3 – ОЭА-1

$l_p$ , можно сделать вывод о различиях в размерах областей гетерогенности, имеющихся в системах. Наибольшей величины эти различия достигают для образца ОЭА-3 – 635 и 280 Å. Наименьшими они являются для образца ОЭА-2, полученного по электрохимическому механизму инициирования – 960 и 725 Å. Следовательно, для последнего образца характерно более узкое распределение по размерам пор.

На рис. 3 приведены зависимости натурального логарифма интенсивности рассеяния от квадрата угла рассеяния. В соответствии с существующей теорией при полной монодисперсности системы эти зависимости должны иметь прямолинейный характер [6–8]. В том случае, когда в системе имеется несколько определенных размеров областей гетерогенности, их радиусы можно определить построением ряда касательных [6]. Обычно это осуществляется спрямлением участков кривой. В настоящем случае характер кривых рис. 3 не позволяет провести подобное спрямление их отдельных участков. Это свидетельствует о том, что для исследуемых систем характерна, по-видимому, чрезвычайно высокая полидисперсность частиц [28]. В связи с этим нами были определены лишь наименьшие и наибольшие размеры областей гетерогенности, соответствующие внешнему и внутреннему участку кривых (рис. 3).

Наименьшие радиусы микропор для всех сеток в среднем равны 60, наибольшие – 400–600 Å.

Объемная доля микропор резко увеличивается при переходе от ОЭА-1 к ОЭА-2 и ОЭА-3 (от 0,3 до 5%). Удельная внутренняя поверхность для образцов, полученных на основе ОЭА-3, также является максимальной.

Величина флуктуаций электронной плотности увеличивается на порядок при переходе от сеток на основе ОЭА-1 к сеткам на основе ОЭА-3. Величины  $S/V$ ,  $\phi$ ,  $\langle \Delta\eta^2 \rangle$  указывают на значительное увеличение общего объема микропор и гетерогенности исследуемых сеток с уменьшением длины олигомерной молекулы. Следует отметить, что при сравнительно больших размерах областей гетерогенности толщина переходного слоя сравнительно невелика (порядка 10 Å). Это свидетельствует о наличии резких фазовых границ между полимерной матрицей и микропустотами и практически об идеальной двухфазной структуре исследуемых сеток. (Наблюдаемые толщины граничного слоя соответствуют по длине не более чем одной молекуле олигомера.)

Нужно отметить, что основными особенностями исследуемых сеток на основе ОЭА-1, ОЭА-2 и ОЭА-3 является то, что концентрация катализатора, необходимая для получения максимального выхода сетчатого полимера, является наибольшей в случае ОЭА-3.

По-видимому, в исходной системе олигомер — растворитель существует равномерное распределение электронов по микрообъемам. В процессе полимеризации происходит микрорасслоение, которое наблюдается обычно при формировании сетчатого полимера в присутствии растворителя [29]. В этом случае удельный заряд микрообластей сетчатой структуры повышается, что приводит к локальным замедлениям процесса полимеризации. Поскольку в олигомерах с более короткими цепями величины удельных зарядов больше, для сеток на их основе вероятность таких процессов увеличивается. Это приводит к возникновению большого количества ослабленных областей (менее сшитых). После удаления растворителя происходит резкое уменьшение объема геля. Фрагменты полимерной сетки стремятся для достижения максимума свободной энергии принять более плотную упаковку. Это приводит, по-видимому, к возникновению большого количества внутренних напряжений и их неравномерному распределению в сетке. Вследствие этого участки полимера со сравнительно малым количеством спивок становятся местами, характеризующимися высокой возможностью образования микропор.

Очевидно, для сеток на основе ОЭА-1 характерна меньшая локальная неоднородность, следовательно, количество ослабленных участков в этих сетках было меньшим. Кроме того, после удаления растворителя вследствие более широкого конформационного набора для этого полимера величины микронапряжений должны быть меньше. Все это приводит к сравнительно малому количеству микропор в сетке на основе ОЭА-1.

Для этих сеток характерна меньшая полидисперсность гетерогенной системы, что также свидетельствует о более равномерном протекании полимеризационных процессов.

Сопоставление характеристик микрогетерогенной структуры сеток, полученных методами химического и электрохимического инициирования, показывают, что в последнем случае микрогетерогенность сетки выражена слабее —  $\langle \Delta\eta^2 \rangle = 0,33 \cdot 10^{-2}$  и  $0,13 \cdot 10^{-2}$  соответственно. Это связано с особенностями реакции роста полимерных молекул вблизи электрода.

Таким образом, для сеток на основе ОЭА, полученных по механизму анионной полимеризации в системе олигомер — растворитель, наблюдается ярко выраженная гетерогенная структура. Микрогетерогенность характерна для всех сетчатых полимеров, в особенности для получаемых в растворителе. В отличие от полимеризации при отсутствии зарядов в анионных сетках механизм образования микропор определяется кулоновским взаимодействием заряженных фрагментов формирующейся полимерной сетки.

Кроме того, для процессов полимеризации исследованных систем полимер — олигомер — растворитель характерна локальная неоднородность, ко-

торая связана с молекулярной структурой исходных олигомеров, для более коротких и жестких олигомерных молекул характерна большая микрогетерогенность системы.

Институт органической химии  
АН УССР

Институт химии высокомолекулярных соединений  
АН УССР

Поступила в редакцию  
14 XI 1977

## ЛИТЕРАТУРА

1. Т. Э. Липатова, Каталитическая полимеризация олигомеров и формирование полимерных сеток, «Наукова думка», 1974.
2. М. Шварц, Анионная полимеризация, «Мир», 1971.
3. А. А. Берлин, Т. Я. Кефели, Г. В. Королев, Полизифиракрилаты, «Наука», 1967.
4. Т. Э. Липатова, Г. С. Шаповал, Н. П. Базилевская, Е. С. Шевчук, Высокомолек. соед., A11, 2280, 1969.
5. Т. Э. Липатова, Г. С. Шаповал, Н. П. Базилевская, Е. С. Шевчук, Высокомолек. соед., A14, 2610, 1972.
6. A. Guinier, G. Fournet, Small-Angle Scattering of X-Rays, N. Y., 1955.
7. O. Kratky, Pure Appl. Chem., 12, 483, 1966.
8. O. Kratky, I. Pilz, Quart. Rev., 5, 841, 1972.
9. O. Kratky, Z. Electrochem., Ber. Bunsenges phys. Chem., 58, 49, 1954.
10. O. Kratky, Z. Electrochem., 62, 66, 1958.
11. O. Kratky, Z. Skala, Z. Electrochem., 62, 73, 1958.
12. E. Schnabel, R. Hosemann, B. Röde, J. Appl. Phys., 43, 3237, 1974.
13. Ch. Kratky, O. Kratky, E. Wrentschur, Acta Phys. Austriaca, 41, 105, 1975.
14. J. H. Wendorff, E. W. Fischer, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 251, 876, 1973.
15. J. H. Wendorff, E. W. Fischer, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 251, 884, 1973.
16. J. Rathie, W. Ruland, Colloid Polymer Sci., 254, 358, 1976.
17. D. R. Uhlmann, A. L. Renninger, G. Kritchevsky, J. Vander Sande, J. Macromolec. Sci., B12, 153, 1976.
18. P. J. Harget, S. Aharoni, J. Macromolec. Sci., B12, 209, 1976.
19. W. Lin, E. J. Kramer, J. Appl. Phys., 44, 4288, 1973.
20. P. Weiss, H. Hild, J. E. Herz, P. Rempp, Makromolek. Chem., 135, 249, 1970.
21. G. Porod, Kolloid-Z., 124, 83, 1954.
22. G. Porod, Kolloid-Z., 125, 51, 1952.
23. W. Ruland, J. Appl. Crystallogr., 4, 70, 1971.
24. G. F. Neilson, J. Appl. Phys., 43, 3733, 1972.
25. G. F. Neilson, S. A. Jabarin, J. Appl. Phys., 46, 1175, 1975.
26. C. Fonk, Calculation with Absolute Intensities in the Programm FFSAXS 2, DSM, Central Lab., Geelen, The Netherlands, 1975.
27. C. Fonk, J. Appl. Crystallogr., 6, 1150, 1973.
28. R. Hosemann, S. N. Bagchi, Direct Analysis of Diffraction by Matter, Amsterdam, 1963.
29. K. Duscheck, W. Prins, Advances Polymer Sci., 6, 1, 1969.

---

## SYNTHESIS AND HETEROGENEOUS STRUCTURE OF ANIONIC NETWORKS OF OLIGOESTER ACRYLATES

Lipatova T. E., Kuz'menko L. S., Shilov V. V.,  
Minenko N. N.

### Summary

The polymer networks on the basis of  $\alpha,\omega$ -dimethacryl-bis-(triethylene glycol),  $\alpha,\omega$ -dimethacryl-bis-(diethylene glycol) and  $\alpha,\omega$ -dimethacryl-bis-(ethylene glycol)phthalates have been synthesized via the mechanism of anionic polymerization. The dependences of the yield of three-dimensional polymers on catalyst concentration have been determined. The X-ray analysis of the cross-linked polymers obtained in the region of low scattering angles has been carried out. The characteristics of the regions of heterogeneous structure and interrelation of their formation with the peculiar features of a polymerisation process have been found out. The parameters of the microheterogeneous structure of networks have been determined and their relation with the geometrical characteristics of the initial oligomeric chains and with the conditions of running the synthesis have been found.