

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXI

СОЕДИНЕНИЯ

№ 9

1979

УДК 541.64:539.199

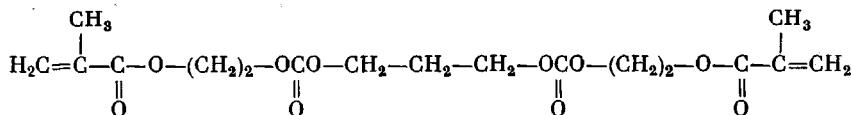
ОСОБЕННОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ПОДВИЖНОСТИ В ПРОЦЕССЕ ОБРАЗОВАНИЯ ТРЕХМЕРНОЙ СЕТКИ ОЛИГОЭФИРАКРИЛАТОВ

Усманов С. М., Сивергин Ю. М., Зеленев Ю. В.

Методами ЯМР широких линий и импульсным исследовали кинетику трехмерной полимеризации мономера α , ω -бис-(метакрилоилоксиэтиленоксикарбонилокси)-1,3-пропилена и характер изменения молекулярной подвижности в процессе образования высокосшитого полимера. Показано, что с началом процесса формирования пространственной сетки в ходе полимеризации α , ω -бис-(метакрилоилоксиэтиленоксикарбонилокси)-1,3-пропилена появляется широкая компонента линии спектров ЯМР, соответствующая малоподвижным протонам атомов водорода образующейся полиметакрилатной макроцепи. Путем разделения двухкомпонентных спектров резонансного поглощения на узкую и широкую компоненты получены количественные характеристики системы мономер – полимер. Результаты обоих методов ЯМР при изучении кинетики полимеризации α , ω -бис-(метакрилоилоксиэтиленоксикарбонилокси)-1,3-пропилена, когда все остальные условия реакции одинаковы, хорошо согласуются.

В процессе трехмерной полимеризации олигоэфиракрилатов (ОЭА) происходит переход из мономерной системы в пространственно-сплитый полимер, при этом исключается трансляционная форма движения и возникают новые релаксационные процессы, типичные для макроцепей (локальное и сегментальное движения в них) [1]. Обычные методы, использовавшиеся для изучения кинетики трехмерной полимеризации ОЭА (термометрия, дилатометрия и другие) [2], не позволяют наблюдать за изменением молекулярной подвижности в ходе полимеризации. В данной работе для изучения процесса полимеризации ОЭА использованы методы ЯМР (широкие линии и импульсный). Известно, что метод ЯМР успешно применяли для исследования процесса отверждения различных типов эфирмалеинатных и эпоксидных олигомеров [3–8]. Изучение кинетики полимеризации ОЭА методами ЯМР, проводимое параллельно с термометрическим методом, важно как с точки зрения выявления особенностей изменения молекулярной подвижности в процессе образования трехмерных высокосшитых полимеров, так и с точки зрения установления ее связи с известными кинетическими закономерностями трехмерной полимеризации [2]. В данной работе исследовали свободнорадикальную полимеризацию ОЭА в изотермических условиях, так как измеряемые параметры ЯМР чувствительны к изменению температуры.

Объектом исследования был выбран мономер α , ω -бис-(метакрилоилоксиэтиленоксикарбонилокси)-1,3-пропилен (МЭКП)



В качестве инициатора использовали окислительно-восстановительную систему гидроперекись кумола (ГПК) 0,5% и раствор V_2O_5 в трибутилфосфате (ускоритель В) 0,1%. Полимеризацию проводили при температурах 300, 309, 318 и 333° К. Объем образцов составлял 0,4–0,5 см³. Для оценки степени превращения (Γ , %) и с целью сопоставления кинетических зависимостей, полученных из ЯМР-измерений, было проведено параллельное исследование полимеризации мономера МЭКП термометрическим методом [2]. Обработку экспериментальных данных, полученных термометрическим методом, проводили аналогично [9]. Глубину превращения МЭКП контролировали также методом ИК-спектроскопии [8], основанным на измерении оптической плотности полосы поглощения двойной связи (1635 см⁻¹), при этом в качестве внутреннего стандарта принимали полосу поглощения CH_3 -группы (1450 см⁻¹). Первые производные кривой поглощения записывали на ЯМР-спектрометре конструкции ЦЛА на частоте 16,3 МГц, а вторые моменты линии спектров ЯМР (ΔH_2^2) рассчитывали графическим способом [4]. Скорость прохождения области резонанса 0,7 гс/мин. Амплитуда модуляции H_m составляла 0,4 гс. Для того чтобы спектр верно воспроизводил кривую поглощения, необходимо выполнение условия $\delta H \geq H_m$, а в случае невыполнения данного условия производился анализ перемодулированной узкой компоненты линии спектра ЯМР согласно [10] (здесь δH – ширина линии спектра ЯМР).

Измерения времени спин-спиновой релаксации T_2 были проведены на импульсном ЯМР-спектрометре, описанном в работе [11]. Время восстановления чувствительности приемной системы спектрометра составляло ~5 мксек на частоте резонанса 19,6 МГц. Для оценки значений T_2 использовали метод Хана – «спиновое эхо» [12], который заключается в том, что на систему спинов воздействуют импульсной последовательностью 90° – τ – 180° и в момент времени 2 τ наблюдают «эхо-сигнал» свободной индукции. Данный метод ограничен по своим возможностям вследствие молекулярной диффузии [13]. Однако мономер МЭКП при комнатной температуре предстает собой вязкую жидкость ($\eta = 115$ сст) и из-за сильного межмолекулярного взаимодействия обладает малым коэффициентом самодиффузии [2, 6]. С другой стороны, при полимеризации ОЭА гелеобразование наступает при степенях превращения менее 1–2% [2]. Все эти специфические свойства ОЭА позволяют измерять время спин-спиновой релаксации методом Хана – «спиновое эхо».

На рис. 1 приведены кинетические кривые полимеризации МЭКП, полученные методом ЯМР широких линий при температурах 300, 309 и 318° К. Кривые поглощения, записанные на ЯМР-спектрометре широких линий, для мономера МЭКП представляют узкую линию типа лоренцевой кривой. С началом формования пространственной сетки в ходе полимеризации МЭКП постепенно изменяется форма линии кривой поглощения – на спектрах ЯМР появляется широкая компонента (рис. 2). Разделяя эту сложную линию кривой поглощения на широкую и узкую компоненты, можно показать, что в величину второго момента ΔH_2^2 основной вклад вносит широкая компонента, соответствующая малоподвижным протонам макрополимеров, образовавшихся в результате полимеризации. Действительно, значения ΔH_2^2 узкой компоненты линии спектров ЯМР полимеризата достаточно малы, например, величина второго момента кривой поглощения исходного мономера МЭКП при 333° К составляет ~0,1 гс². Для оценки степени превращения α методом ЯМР на любой стадии полимеризации МЭКП использовали выражение * [6]

$$\alpha = (\Delta H_2^2 - \Delta H_{2n}^2) / (\Delta H_{2n}^2 - \Delta H_{2h}^2), \quad (1)$$

* Выражение (1) применимо в области достаточно надежного определения значения ΔH_2^2 для исследуемой системы (с точностью ±5%).

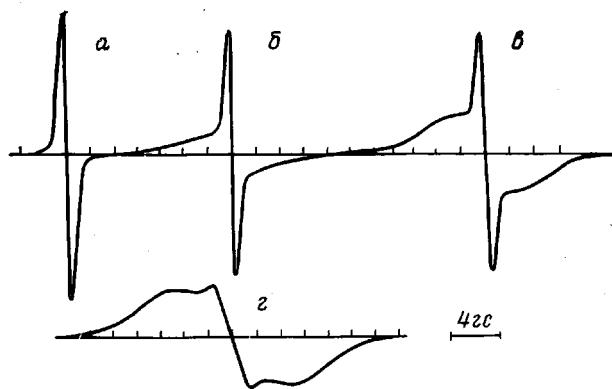


Рис. 2. Изменение формы линии спектров ЯМР в процессе полимеризации МЭКП при 333° К; *a* – спектр исходного мономера, *b* – 1 час; *c* – 6 час; *г* – термообработанный полимер

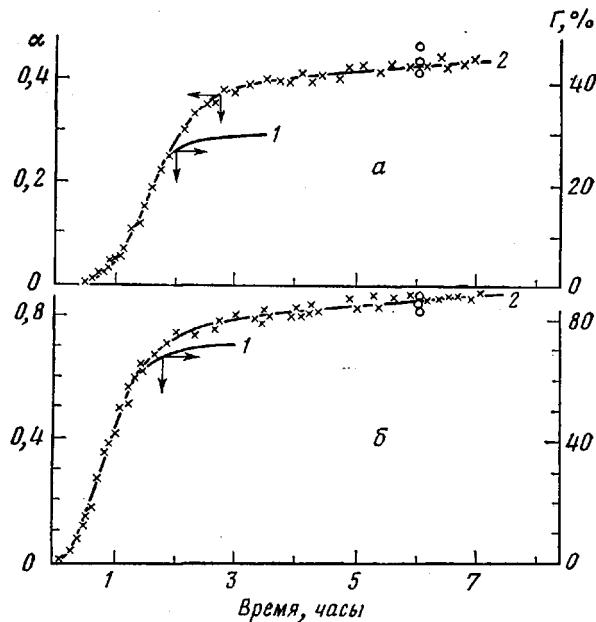


Рис. 3. Кинетические кривые полимеризации МЭКП при температурах 309 (а) и 318° К (б): 1 – данные термометрического метода; 2 – результаты метода ЯМР широких линий; светлая точка – значение степени превращения, определенное методом ИК-спектроскопии [8]

где ΔH_2^2 , ΔH_{2n}^2 и ΔH_{2n^2} – второй момент линии спектров ЯМР в данный момент реакции, исходного мономера и предельно заполимеризованного образца МЭКП соответственно. На рис. 3 сопоставлены кинетические кривые $\alpha(t)$ с соответствующими зависимостями $\Gamma(t)$, полученными термометрическим методом. При этом следует отметить, что точность определения параметра α возрастает по мере исчезновения узкой компоненты спектров ЯМР. Как видно из рис. 3, наблюдается хорошее совпадение кинетических зависимостей полимеризации МЭКП, полученных обоими методами, начиная с достаточно низких степеней превращения (2–5%). В отличие от систем типа эпоксидный олигомер – отвердитель для ОЭА характерно начало гелеобразования при $\Gamma < 2\%$, что позволило использовать метод ЯМР уже при низких степенях превращения. При высоких

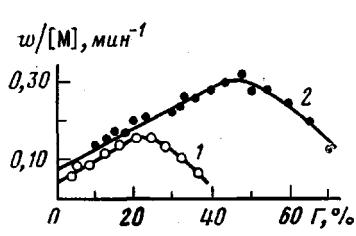


Рис. 4

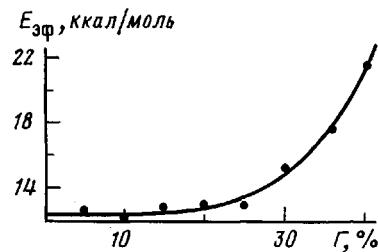


Рис. 5

Рис. 4. Зависимость приведенной скорости полимеризации от степени превращения МЭКП при 309° К (1) и 318° К (2)

Рис. 5. Зависимость эффективной энергии активации полимеризации МЭКП от степени превращения

степенях превращения кинетические кривые, полученные из измерений ЯМР и термометрическим методом, расходятся, т. е. термометрическая кривая выходит к своему пределу при более низких значениях Γ , чем временная зависимость α . Наибольшее различие этих кривых наблюдается в случае полимеризации МЭКП при 300° К, и с повышением температуры это отличие становится все меньше. Уже при температуре полимеризации 333° К эти зависимости и при высоких степенях превращения совпадают достаточно удовлетворительно. Следует отметить, что различие указанных зависимостей начинается с момента времени, когда продолжительность полимеризации ОЭА превышает 80–100 мин. Причиной этого несоответствия является то, что при больших степенях превращения скорость тепловыделения (или скорость полимеризации) становится меньше скорости теплопотерь и это отражается на термометрической кривой. Вышесказанное подтверждается и результатами метода ИК-спектроскопии. После 6 час. полимеризации МЭКП при соответствующих температурах глубину превращения определяли с помощью метода ИК-спектроскопии [8]. Найденные значения Γ хорошо согласуются с данными ЯМР-измерений (рис. 3).

Из кинетических кривых α от t , определенных по данным ЯМР-измерений, были найдены значения $w/[M]$, где w – скорость полимеризации, $[M]$ – текущая концентрация мономера. Известно [2], что кинетика полимеризации ОЭА в изотермических условиях на начальных стадиях описывается уравнением

$$w = \frac{k_p k_i}{k_0^{1/2}} [M][I]^{1/2}, \quad (2)$$

где k_i , k_p , k_0 – константы скорости инициирования, роста и обрыва цепи; $[I] = [\Gamma P K][U]$ – произведение концентраций инициатора и ускорителя. Расчет показывает, что за время полимеризации изменением концентрации компонентов инициирующей системы можно пренебречь ($<10\%$). Зависимость $w/[M] = f(t)$ при $\Gamma = \text{const}$ в интервале температур 300–333° К удовлетворительно описывается уравнением Аррениуса, что позволило рассчитать величину эффективной энергии активации E_{eff} для различных Γ . На рис. 5 видно, что при степенях превращения более 20–25% значения E_{eff} растут. Величина E_{eff} при $\Gamma = 0\%$ равна 12–13 ккал/моль.

При исследовании полимеризации мономера МЭКП на начальной стадии реакции целесообразно использовать импульсный метод ЯМР. Применение импульсного метода на начальной стадии полимеризации ОЭА обусловлено, во-первых, тем, что он в данном случае является более чувствительным к изменениям структуры полимеризата; во-вторых, при малых

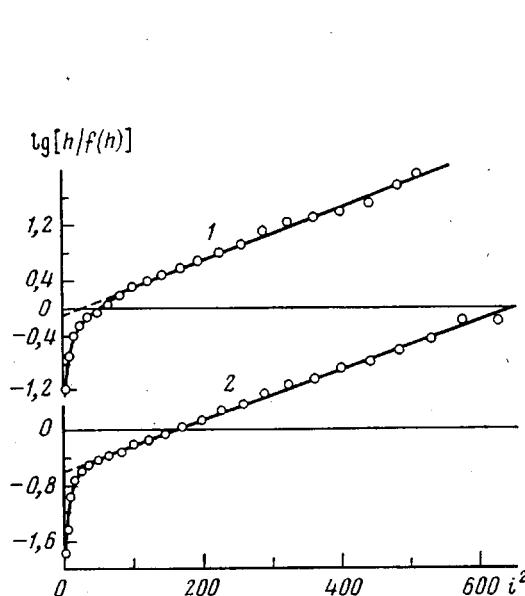


Рис. 6

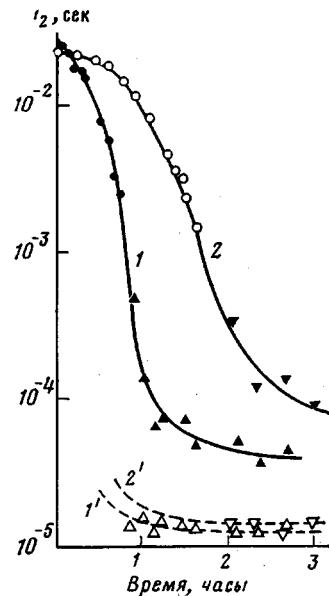


Рис. 7

Рис. 6. Определение формы линии спектров ЯМР в процессе полимеризации МЭКП при температуре 333° К методом линейных анаморфоз. Время, часы: 1 – 1; 2 – 6 (приведены кривые гауссовой формы), $h = 0,375t$, сс, где t – целые числа от 1 до n

Рис. 7. Изменение времени спин-спиновой релаксации в процессе полимеризации МЭКП при 333 (1 и 1') и 318° К (2 и 2')

степенях превращения возможно влияние неоднородности постоянного магнитного поля на узкую компоненту спектров ЯМР широких линий. Однако с уменьшением доли подвижных протонов, относящихся к мономеру в изучаемой системе, погрешность измерений импульсным методом увеличивается, поэтому при больших глубинах превращения желательно перейти к измерениям с помощью метода ЯМР широких линий, который характеризуется большей точностью измерений в случае малоподвижных протонов (атомов водорода) твердых тел. Согласно теории ядерного магнитного резонанса [14], спектры ЯМР широких линий есть фурье-преобразования спада индукционного сигнала после 90° импульса: экспоненциальному спаду сигнала подвижных протонов соответствует кривая Лоренца $g_1(h)$, а неподвижные (малоподвижные) протоны описываются кривой Гаусса $g_2(h)$. В процессе полимеризации МЭКП большинство спектров ЯМР широких линий имеют вид, аналогичный кривым, изображенным на рис. 2, б, в, т. е. спектры поглощения состоят из двух компонент, однако широкая компонента не выражена в виде максимума. Для разделения таких спектров на две компоненты можно воспользоваться методом линейных анаморфоз [15]. На рис. 6 приведены линейные анаморфозы линии спектров ЯМР в процессе полимеризации МЭКП при температуре 333° К. Согласно работе [15], гауссова линия спрямляется в координатах $\lg(h/f(h)) - h^2$, а лоренцева линия – в координатах $[h/f(h)]^{1/2} - h^2$, где $f(h)$ – первая производная кривой поглощения. Определение формы линии поглощения $g(h)$ для ряда значений времени от начала реакции показало, что широкая компонента исследуемого полимеризата описывается распределением Гаусса (рис. 6), а узкая компонента соответствующих спектров – распределением Лоренца. Как известно, при медленном прохождении области резонанса и отсутствии эффектов насыщения количество ядер протонов атомов водорода пропорционально площадям под кривой сигнала поглощения или же при записи производных функций поглощения $f(h) = g'(h)$ – первым моментам.

Одна симметричная половина первой производной двухкомпонентной линии спектра ЯМР описывается выражением

$$f_{\text{сост}}(h) = a_1 f_1(h, \sigma_1) + a_2 f_2(h, \sigma_2), \quad (3)$$

причем

$$f_1(h, \sigma_1) = 2\sigma_1 h / [\pi(\sigma_1^2 + h^2)^2], \quad (4)$$

$$f_2(h, \sigma_2) = \frac{h}{\sqrt{2}\pi\sigma_2^3} \exp\left(-\frac{h^2}{2\sigma_2^2}\right), \quad (5)$$

где f_1 и f_2 — первые производные кривых Лоренца и Гаусса; σ_1 и σ_2 — параметры ширины этих распределений соответственно; a_1 — доля подвижных протонов, описываемых кривой $f_1(h)$, a_2 — доля протонов, относящихся к кривой $f_2(h)$, причем $a_1 + a_2 = 1$. Связь между значениями σ и шириной линии δH (δH определяется как расстояние между экстремальными точками производной спектра поглощения) в случае лоренцевой кривой имеет вид $\sigma_1 = \sqrt{3}\delta H/2$, а в случае гауссовой кривой — $\sigma_2 = \delta H/2$. Элементарные спектры $f_1(h)$ и $f_2(h)$ нормированы так, чтобы площади под спектрами поглощения были равны единице. При анализе двухкомпонентных линий спектров ЯМР к каждому экспериментальному спектру $f_{\text{изм}}(h)$ отыскивается спектр, вычисленный, согласно выражению (3), таким образом, чтобы сумма квадратов отклонения Φ была минимальной, т. е.

$$\Phi = \sum_{i=1}^n [f_{\text{изм}}(h_i) - A f_{\text{сост}}(h_i)]^2 = \text{минимум}, \quad (6)$$

где $h_i = 0,375i$ (гс); $i = 1, 2, 3, 4, \dots, n$; A — коэффициент усиления спектрометра ЯМР. Двухкомпонентные спектры ЯМР широких линий образца МЭКП были разложены на элементарные функции с помощью ЭВМ «Минск-32». Например, для спектра ЯМР (рис. 2, α) рассчитаны следующие значения: $a_2 = 0,82$, $\sigma_1 = 0,8$ гс, $\sigma_2 = 3,64$ гс, при этом эффект перемодуляции узкой компоненты учтен, согласно [10]. Времена релаксации T_{21} и T_{22} (мкsec) вычисляются из параметров σ_1 и σ_2 и $\gamma = 2,675 \cdot 10^4$ (сек·гс) $^{-1}$ с помощью уравнений [3, 14]

$$T_{21} = (\gamma\sigma_1)^{-1} \quad (7)$$

$$T_{22} = \sqrt{\frac{\pi}{2}} (\gamma\sigma_2)^{-1}, \quad (8)$$

где T_{21} и T_{22} — времена спин-спиновой релаксации, относящиеся к подвижным и неподвижным протонам соответственно; γ — гиromагнитное отношение для протонов. На рис. 7 приведены временные зависимости изменения значений T_{21} и T_{22} в процессе полимеризации мономера МЭКП при температурах 318 и 333° К. На начальной стадии полимеризации значения T_{21} измеряли непосредственно на импульсном ЯМР-спектрометре, а далее они были оценены путем разложения сложных двухкомпонентных линий спектров ЯМР согласно уравнению (3). Результаты обоих методов ЯМР при изучении кинетики полимеризации ОЭА (когда все остальные условия реакции одинаковы) хорошо согласуются (рис. 7). Согласно работе [7], в ходе полимеризации состояние гель-эффекта фиксируется в момент заметного уменьшения значений T_{21} . Если в процессе полимеризации мономера МЭКП при 333° К гель-эффект наблюдается уже в самом начале реакции (рис. 7, кривая 1), то при 318° К точка гель-эффекта на временной зависимости значений T_{21} (рис. 7, кривая 2) достигается через 25–30 мин. после введения инициатора. Из наклонов изменения временной зависимости значений T_{21} следует, что полимеризация МЭКП включает

три разделенные по времени стадии: 1) с момента начала реакции полимеризации до точки гель-эффекта значения T_{21} уменьшаются незначительно; 2) далее в небольшом временном интервале наблюдается резкое изменение значений T_{21} (величина приведенной скорости $w/[M]$ в данный момент максимальна); 3) на стадии полимеризации после $(w/[M])_{\max}$ (в частности, при полимеризации МЭКП при 333°K начиная с $t \sim 1$ час) уменьшение значений T_{21} опять замедляется.

Времена спин-спиновой релаксации малоподвижных протонов образовавшихся полиметакрилатных макроцепей, определенные по широкой компоненте сложной линии спектров ЯМР, согласно (3), остаются независимыми от времени полимеризации и составляют $(1,2-1,6) \cdot 10^{-5}$ сек. С другой стороны, для гауссовой кривой поглощения легко показать, что $\sigma_2 = \sqrt{(\Delta H_2^2)}$, где σ_2 — параметр ширины из выражения (5). Тогда кинетические зависимости полимеризации МЭКП $\Delta H_2^2 = \varphi(t)$ (рис. 1) с учетом выражения (5) можно пересчитать в зависимости T_{22} от t . Такие зависимости T_{22} от времени реакции приведены пунктирными линиями на рис. 7 (кривые 1' и 2'), причем наблюдается удовлетворительное соответствие результатам, полученным путем разделения сложных двухкомпонентных спектров ЯМР, согласно выражению (3).

Таким образом, исследование полимеризации ОЭА методами ЯМР позволяет изучать как кинетику полимеризации олигоэфиракрилатов, так и характер изменения молекулярной подвижности в процессе образования трехмерной сетки, обусловленного прежде всего возникновением главных полиметакрилатных макроцепей. Ранее [1, 8] для полимера МЭКП с $\Gamma \sim 95\%$ было показано, что в диапазоне температур $300-333^{\circ}\text{K}$ заторможено локальное движение в макроцепях и сегментальное, поэтому именно эти формы молекулярной подвижности и сказываются на характере получаемых ЯМР-методом кинетических зависимостей; следовательно, протоны малоподвижных атомов водорода, расположенных в этих макроцепях трехмерного полимера, и обуславливают появление времени релаксации T_{22} и широкой компоненты линии спектров ЯМР.

Бирский педагогический институт
Институт химической физики АН СССР
Московский текстильный институт

Поступила в редакцию
24 III 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. М. Сивергин, С. М. Усманов, В. Т. Шашкова, А. А. Берлин, Ю. В. Зеленев, Plaste und Kautschuk, 23, 418, 1976.
2. А. А. Берлин, Т. Я. Кефели, Г. В. Королев, Полиэфиракрилаты, «Наука», 1967.
3. K. Bergmann, K. Demmler, Colloid and Polymer Sci., 252, 193, 1974.
4. В. Ф. Чубаев, Л. В. Иванова, П. И. Зубов, Высокомолек. соед., 6, 1501, 1964.
5. В. А. Чистяков, В. Г. Хозин, В. П. Прокопьев, А. В. Косточки, А. Ш. Агашев, Высокомолек. соед., B13, 699, 1971.
6. В. М. Королева, А. И. Маклаков, К. А. Гольдгаммер, Пласт. массы, 1970, № 2, 16.
7. D. W. Larsen, J. H. Strange, J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., 11, 1453, 1973.
8. С. М. Усманов, А. А. Берлин, Л. А. Жильцова, В. Т. Шашкова, Ю. М. Сивергин, Ю. В. Зеленев, ВИНТИИ, Деп. № 936-76, 1976.
9. Г. В. Королев, Ю. М. Альтер, Л. А. Жильцова, Пласт. массы, 1965, № 3, 9.
10. K. Bergmann, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 74, 912, 1970.
11. В. М. Загайнов, А. М. Жарков, Ю. В. Зеленев, М. И. Емельянов, Приборы и техника эксперимента, 1973, № 3, 131.
12. E. L. Hahn, Phys. Rev., 80, 580, 1950.
13. H. Y. Carr, E. M. Purcell, Phys. Rev., 94, 630, 1954.
14. А. Абрагам, Ядерный магнетизм, Изд-во иностр. лит., 1963.
15. Н. Н. Тихомирова, В. В. Воеводский, Оптика и спектроскопия, 7, 829, 1959.

SOME FEATURES OF THE VARIATION OF MOLECULAR MOBILITY
IN THE PROCESS OF FORMATION OF THE THREE-DIMENSIONAL NETWORK
OF OLIGOESTER ACRYLATES

Usmanov S. M., Sivergin Yu. M., Zelenev Yu. V.

Summary

The kinetics of the three-dimensional polymerization of α,ω -bis-(methacryloyloxyethylenoxtocarbonyloxy)-1,3-propylene monomer and the character of molecular mobility variation in the process of high crosslinked polymer formation have been investigated by the broad line NMR spectroscopy and impulse NMR method. It is shown that with the beginning of the three-dimensional networkformation process during α,ω -bis-(methacryloyloxyethylenoxtocarbonyloxy)-1,3-propylene polymerization a wide component of the NMR spectra line appears that corresponds to low mobile protons atoms of the formed polymethacrylate macrochain. By means of the division of two-component spectra of resonant absorption into a narrow and wide components, the quantitative characteristics of the monomer — polymer system are obtained. The results of both the NMR methods when studying the α,ω -bis-(methacryloyloxyethylenoxtocarbonyloxy)-1,3-propylene polymerization kinetics (when all remaining conditions of reaction are the same) are in good agreement.
