

УДК 541.64:543.422.27

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРОВ ДИМЕТАКРИЛАТА  
ТРИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ МЕТОДОМ СПИН-ЗОНДА**

**Лагунов В. М., Березин М. П., Голиков И. В.,  
Королев Г. В.**

Исследована температурная зависимость вращательной подвижности спин-зонда 2,2',6,6'-тетраметилцирсидин-1-оксила в густосетчатых полимерах диметакрилата триэтиленгликоля с различной глубиной полимеризации. Обнаружено, что независимо от глубины полимеризации существуют три характерные области изменения формы ЭПР-спектра спин-зонда: высокотемпературная ( $H=2945-3025$  А/м), низкотемпературная (5413—5652 А/м) и переходная, где имеются обе формы спектра. Полученные результаты свидетельствуют о наличии в структуре исследованных полимеров микрообластей с различными температурами стеклования.

Гипотеза о микрогетерогенном строении густосетчатых полимеров возникла очень давно. Более сорока лет назад Хаувинк [1] базируясь на общих соображениях и данных электронной микроскопии, высказал предположение, что полимеры на основе феноло-формальдегидных смол не обладают структурой типа сплошной непрерывной трехмерной сетки химических связей, равномерно распределенной по объему вещества, а состоят из дискретных частиц микроскопических размеров (микрогетерогенная структура). Каждая такая частица имеет идеальную сетчатую структуру (имеется в виду сплошная сетка химических связей, равномерно распределенная в объеме частиц), а прослойки между частицами, наоборот, состоят из сильно дефектной сетки, густота которой может быть сколь угодно близка к нулевой.

К настоящему времени гипотеза о микрогетерогенной структуре, имеющая особое значение как возможный ключ к пониманию и решению проблемы усовершенствования густосетчатых полимеров, аргументирована в отдельных случаях достаточно убедительно. К таким полимерам относятся, в первую очередь, густосетчатые полимеры на основе олигоэфир-акрилатов (ОЭА). В работах [2, 3] было показано, что в ходе радикально-инициированной трехмерной полимеризации ОЭА, микрогетерогенные образования (зерна) возникают в самом начале полимеризационного процесса (при глубинах полимеризации  $\Gamma \sim 1\%$ ) и быстро достигают предельной величины объемной концентрации, определяемой кинетическими параметрами [3]. В ходе полимеризации новые зерна уже не образуются, так что реакция на промежуточных стадиях превращения протекает по механизму наращивания новых периферийных слоев с поверхности зерен. При этом внутренние слои зерен успевают достигнуть предельной глубины превращения [4], и, таким образом, в полимере существуют микрообласти с различной степенью завершенности полимеризационного процесса — от нулевой (непрореагировавший исходный олигомер) до предельной.

В настоящей работе предпринята попытка методом спинового зонда подтвердить факт существования микрообластей с различной глубиной полимеризации (с различными свойствами) в полимерах ОЭА (на примере диметакрилата триэтиленгликоля) и исследовать локальные свойства (тем-

пературы переходов) различных микрообластей. По существу речь идет о подходе к густосетчатым полимерам на основе ОЭА как к композиционному материалу, как к полимерной системе, состоящей из микроскопических частиц с различными свойствами (с различной глубиной превращения и соответственно с различной густотой сетки). Если размер таких частиц значительно превышает размер молекул зонда, последний будет носителем информации о локальных свойствах полимера в зоне нахождения зонда.

Стимулом для применения метода спин-зонда послужили работы по обнаружению резкого уширения ЭПР-спектра нитроксильных стабильных радикалов в полимерах при переходах типа стеклования [5] и их дальнейшее развитие при исследовании полимерных систем с гетерогенными и микрогетерогенными включениями [6, 7].

В работе использован диметакрилат триэтиленгликоля (ТГМ-3) промышленного производства, очищенный по методике [8]. Спин-зондом служил стабильный нитроксильный радикал 2,2'-6,6'-тетраметилпиперидин-1-оксил.

Образцы с заданной глубиной превращения получали в стеклянных ампулах диаметром 3,5 мм фотополимеризацией под действием света ртутной лампы ДРШ-500, варьируя время облучения. Таким образом были получены образцы с глубинами превращения 25,8; 51,4, 58,3 и 72,9%. Определение глубины превращения проводили флотационным способом в варианте денситометрического титрования [9].

Введение спин-зонда в монолитные цилиндрические образцы высотой 6–7 мм (диаметром 3,5 мм) или в отдельных случаях в образцы в виде частиц размером 1 мм осуществляли путем экспонирования в парах нитroxикала при 293К. Концентрация введенного таким образом радикала колебалась в пределах  $(1-7) \cdot 10^{-3}$  моль/м<sup>3</sup>.

Форму ЭПР-спектра спин-зонда в полимерной матрице регистрировали на радиоспектрометре РЭ-1306 в широком температурном интервале (от 193 до 293К) при ступенчатом варьировании температуры (высота ступени 10°, время прохождения ступени 5 мин). Специальными опытами было показано, что изменение формы ЭПР-спектра не зависит ни от скорости температурного сканирования (в пределах  $(6,7-33,3) \cdot 10^{-3}$  град/с) ни от концентрации зонда (в пределах  $(1-7) \cdot 10^{-3}$  моль/м<sup>3</sup>), ни от размера образца (монолит или дробленый). Во всех случаях наблюдалось характерное уширение спектра (от 2945 до ~5572 А/м) в сравнительно узком температурном интервале, границы которого зависят лишь от глубины превращения полимерного образца.

Во всех случаях независимо от глубины превращения образца при изменении температуры в интервале 193–293 К наблюдали три характерные области изменения ширины спектра ЭПР нитроксильного зонда. В высокотемпературной области спектр имеет вид, представленный на рис. 1, с шириной между крайними компонентами 2945,2–3024,8 А/м (спектр *a*). В низкотемпературной области вместо узкого спектра наблюдается широкий 5412,8–5651,6 А/м (спектр *b*). Между этими двумя областями находится переходная область, спектр в которой представляет собой суперпозицию двух спектров — узкого и широкого. При переходе из высокотемпературной области в переходную форма спектра изменяется скачкообразно по достижении граничной температуры  $T_1$ : на фоне узкого сигнала возникает широкий, интенсивность которого возрастает по мере дальнейшего продвижения в глубь переходной области, и одновременно падает интенсивность узкого сигнала. По достижении второй граничной температуры переходной области  $T_2$  (со стороны низкотемпературной) узкий сигнал полностью исчезает, и остается лишь один широкий, причем окончательное исчезновение узкого сигнала выражено достаточно резко. Ширина переходной области  $\Delta T_{1,2}$  между температурами  $T_1$  и  $T_2$  зависит от глубины превращения  $\Gamma$  образца: сужается с уменьшением  $\Gamma$ , вырождаясь в пределе до нуля при  $\Gamma=0$  (для образца исходного мономерного ТГМ-3). На рис. 2 представлен ход изменения ширины сигнала зонда при изменении температуры для полимерных образцов с различной глубиной превращения — от  $\Gamma=0$  до  $\Gamma=72,9\%$ . Переходные области ограничены со стороны температуры  $T_1$  сплошной линией, а со стороны  $T_2$  — пунктирной. Видно, что ширина переходной области  $\Delta T_{1,2}$  изменяется от нуля (для

исходного ТГМ-3) до  $\Delta T_{1,2}=25^\circ$  (для образца с глубиной превращения  $\Gamma=72,9\%$ ).

Согласно работе [5], уширение сигнала нитроксильного зонда обусловлено переходным явлением в полимерной матрице, приводящим к «вымораживанию» подвижности макромолекул на уровне сегментов и к соответствующему затормаживанию вращательной подвижности зонда. Так, например, наблюдалось уширение сигнала нитроксила (от 2866 до 5174 А/м), введенного в ПС, при переходе через температуру стеклования  $T_c$ . Аналогичное поведение нитроксила имело место и для ряда других линейных полимеров [7]. Однако ни в одном из этих случаев не наблюдалось переходной области достаточной ширины — всегда  $\Delta T_{1,2} \rightarrow 0$ . У нас

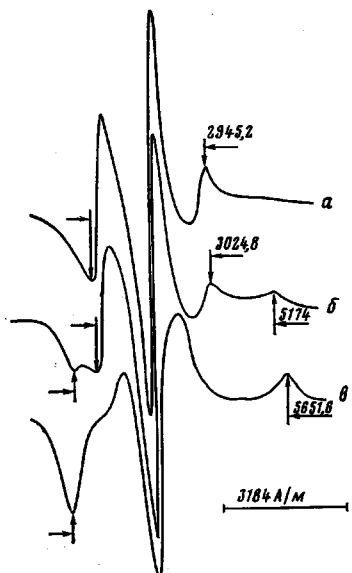


Рис. 1

Рис. 1. Форма спектра ЭПР 2,2',6,6'-тетраметилпиперидин-1-оксила в высокотемпературной (a), переходной (б) и низкотемпературной областях (в)

Рис. 2. Зависимость ширины спектра ЭПР 2,2',6,6'-тетраметилпиперидин-1-оксила от температуры для полимеров с различной глубиной превращения: 1 — 0 (исходный жидкий ТГМ-3); 2 — 25,8; 3 — 51,1; 4 — 58,3 и 5 — 73%

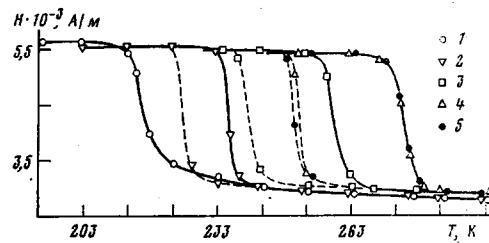


Рис. 2

же это имеет место лишь в случае исходного жидкого образца с  $\Gamma=0$ . Максимальное значение  $\Delta T_{1,2}$  (для образцов с большой глубиной превращения  $\Gamma>70\%$ ) достигает  $25^\circ$ .

В случае микрогетерогенных полимерных матриц, состоящих из двух фаз, имеющих каждая свою температуру стеклования, удалось зарегистрировать [6] температурную область сосуществования обоих сигналов зонда (широкого и узкого) при температурах выше  $T_c$  первой фазы, но еще ниже  $T_c$  второй фазы. Однако эта переходная область отличается от наблюдающейся в нашем случае тем, что для двухфазных систем в переходной области интенсивность обоих существующих сигналов (широкого и узкого) остается неизменной. У нас в переходной области происходит непрерывное уменьшение интенсивности узкого сигнала по мере продвижения от высокотемпературной границы  $T_1$  к низкотемпературной границе  $T_2$ .

Базируясь на результатах указанных выше работ [5—7], следует интерпретировать наши данные как относящиеся к микрогетерогенным полимерным системам, аналогичным описанным в работе [6], но с тем отличием, что число типов микронеоднородностей, различающихся температурой стеклования, значительно превышает два. Действительно, в этом случае непрерывное и плавное изменение соотношения интенсивностей широкого и узкого сигналов зонда в достаточно широкой температурной области  $T_1-T_2$  объясняется наиболее естественным образом — как результат суперпозиции множественных локальных температурных переходов.

дов, лежащих в указанном интервале. Множественность переходов обусловлена множественностью типов микрогетерогенности, отличающихся локальной температурой стеклования ( $T_c$ )<sub>i</sub>. При достаточно широком наборе последних при  $T_1 < (T_c)_i < T_2$  теоретически скачкообразный [6] характер изменения соотношения интенсивностей широкого и узкого сигналов зонда, очевидно, может сделаться на практике сколь угодно плавным, так что ступеньки при переходе от одного значения к другому при изменении температуры окажутся за пределами точности экспериментальных измерений.

Исходя из приведенной интерпретации сделаем некоторые заключения о структурных особенностях трехмерных полимеров диметакрилатов на различных стадиях полимеризации.

Очевидно, что эти заключения правомерны лишь в пределах тех структурных областей полимеров, где локализованы молекулы зонда. В работе [10] было показано, что при сорбции из паров при умеренных температурах (293–323 К) молекулы 2,2',6,6'-тетраметилпиперидин-1-оксила локализуются в трехмерных полимерах лишь в материале рыхлых, дефектных прослоек, расположенных между зернами, и не способны проникать (за обозримые времена сорбции порядка 10–100 сут) в материал зерен. Поэтому применение в качестве зонда 2,2',6,6'-тетраметилпиперидин-1-оксила является по существу селективным методом исследования материала прослоек в трехмерных полиметакрилатах, а именно свойства прослоек определяют, как было показано ранее [11], комплекс полезных свойств полимерного материала в целом, поскольку зерна имеют несоизмеримо более высокую плотность сетки и не являются «слабым местом» материала.

Приняв все это во внимание, можно сформулировать следующие выводы.

Материал прослоек неоднороден и представляет собой набор структурных типов, каждый из которых имеет свою собственную локальную температуру стеклования (перехода) ( $T_c$ )<sub>i</sub>. Степень неоднородности (число структурных типов в наборе  $i$ ), количественной мерой которой может служить ширина переходной зоны  $\Delta T_{1,2}$  возрастает с увеличением глубины превращения (рис. 2). Усредненные свойства материала прослоек на различных стадиях превращения можно охарактеризовать значением средней температуры перехода  $(T_c)_z = T_2 + 1/2\Delta T_{1,2}$ . Значение  $(T_c)_z$  возрастает с ростом глубины превращения (рис. 2).

Привлекая результаты работ [3, 4], можно с достаточной степенью достоверности конкретизировать характер качественных изменений материала прослоек в ходе полимеризации, обуславливающих увеличение  $\Delta T_{1,2}$  и  $(T_c)_z$ . В работе [4] показано, что при трехмерной полимеризации метакрилатов (в частности, ТГМ-3) полимеризационная система на всех стадиях превращения состоит лишь из двух компонентов — полимера с предельной глубиной полимеризации и исходного незаполимеризованшегося еще олигомера. Это дает повод отождествить материал прослоек просто с жидким ТГМ-3. По-видимому, в области глубин полимеризации  $\Gamma \leq 25\%$  такое отождествление правомерно, так как значение  $(T_c)_z$  при  $\Gamma \leq 25\%$  не сильно (на ~10%) отличается от температуры стеклования исходного ТГМ-3 (рис. 2). Но при дальнейшем росте глубины превращения отклонение свойств материала прослоек от свойств исходного ТГМ-3 становится все более существенным (при  $\Gamma \approx 73\%$  величина  $(T_c)_z$  превышает температуру стеклования ТГМ-3 на ~50%) (рис. 2). Этот факт в рамках модели зерен [3] имеет следующее естественное объяснение. Материал прослоек, очевидно, не может быть однородным по толщине слоя между зернами, так как наружный периферийный слой самих зерен является растущим (т. е. незавершенным с точки зрения глубины полимеризации) со степенью завершенности, убывающей в радиальном направлении. Наличие в незавершенных поверхностных слоях зерен полимера с малой густотой сетки (так называемой бахромы, хорошо набухающей в ТГМ-3) и поэтому

достаточно рыхлого, чтобы быть доступным для проникновения в него молекул зонда, является, очевидно, причиной сдвига величины ( $T_c$ ) в высокотемпературную область и увеличения параметра неоднородности  $\Delta T_{1,2}$  в ходе полимеризации. Действительно, с ростом глубины превращения происходит наращивание толщины зерен за счет расходования олигомера прослоек. Прослойки становятся тоньше и соответственно увеличивается вклад бахромы в свойства материала прослоек. На достаточно глубоких стадиях, когда бахрома образует зоны перекрывания по всему материалу прослоек, неоднородность последнего существенно возрастает за счет наличия микрообластей с различной степенью перекрывания. Отсюда и увеличение параметра  $\Delta T_{1,2}$  по ходу полимеризации. Все больший вклад более густосетчатых областей (с большей степенью перекрывания бахромы) приводит к закономерному сдвигу усредненной температуры стеклования материала прослоек в высокотемпературную область.

Таким образом, на основе данных, полученных методом спин-зонда, изучены локальные свойства важнейшего элемента микроструктуры полимерных тел (материала прослоек) для случая сетчатых полимеров, образующихся по радикально-цепному механизму. Выявлена структурная неоднородность прослоек, осуществлена дальнейшая детализация микрогетерогенной модели полимеризационного процесса. Такая детализация необходима как при интерпретации кинетических данных, так и при поиске путей улучшения свойств соответствующих полимерных материалов.

Метод спин-зонда в варианте, описанном в настоящей работе, по существу не имеет ограничений для применения к любым классам сетчатых полимеров.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Houwink R. Physikalische Eigenschaft und Feinbau von Natur und Kunstharzen. Leipzig: Leipziger Akademische Verlagsgesellschaft, 1934, S. 119, 133.
  2. Рощупкин В. П., Озерковский Б. В., Калмыков Ю. Б., Королев Г. В. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 4, с. 699.
  3. Королев Г. В. В кн.: Доклады I Всесоюзной конференции по химии и физикохимии полимеризационноспособных олигомеров. Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1977, т. 1, с. 144.
  4. Березин М. П., Лагунов В. М., Бакова Г. М., Королев Г. В. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 2, с. 422.
  5. Kumler P. L., Boyer R. F. Macromolecules, 1976, v. 9, № 6, p. 903.
  6. Kumler P. L., Keinath S. E., Boyer R. F. Polymer Engng and Sci., 1977, v. 17, № 8, p. 613.
  7. Murakami K., Sohma J. Polymer J., 1979, v. 11, № 7, p. 545.
  8. Бабушкин Ю. М. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: ВНИИ химических реактивов и особо чистых химических веществ, 1978, с. 21.
  9. Houben-Weyl. Methoden der Organischen Chemie. Stuttgart: Georg Thieme Verlag, 1955, B. 3/1, S. 188.
  10. Голиков И. В., Березин М. П., Могилевич М. М., Королев Г. В. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 8, с. 1824.
  11. Березин М. П., Королев Г. В. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 8, с. 1872.
- Отделение Института химической  
физики АН СССР

Поступила в редакцию  
24.VII.1980

#### STUDY OF DIMETHACRYLATE TRIETHYLENE GLYCOL POLYMERS BY SPIN PROBE METHOD

*Lagunov V. M., Berezin M. P., Golikov I. V.,  
Korolev G. V.*

#### Summary

The temperature dependence of rotational mobility of the spin probe 2,2',6,6'-tetramethyl piperidine-1-oxyl in dense network polymers of dimethacrylate triethylene glycol with various polymerization degree has been studied. The existence of three characteristic regions of the change of the ESR-spectrum of the spin probe (independent on the polymerization degree) was found: high-temperature ( $H=2945-3025$  A/m), low-temperature (5413-5652 A/m) and transitional with both maxima of the spectrum. These results point out the presence of microregions in the structure of studied polymers with various glass transition temperatures.