

УДК 541.64:539.2

**СТРОЕНИЕ ГУСТОСПИТЫХ ПОЛИМЕРОВ ДИМЕТАКРИЛАТОВ  
И ОЛИГО-*n*-МЕТАКАРИЛАТОВ**

**Озерковский Б. В., Плотников В. Д., Рощупкин В. П.**

Методом ИК-спектроскопии исследована микротактичность густоспинтых полимеров, полученных радикальной полимеризацией олигомерных диметакрилатов и олиго-*n*-метакрилатов, и оценен размер колебательного сегмента полиметакрилатной цепи в сетчатом полимере. Методом молекулярного зонда показано, что в полидиметакрилатах существуют микрообласти, различающиеся по плотности молекулярной упаковки. Исследовано влияние высокого давления на процесс полимеризации диметакрилатов и структуру образующегося полимера.

Важная особенность формирования густоспинтых стекол путем полимеризации олигомерных диметакрилатов заключается в том, что химическая реакция роста цепи сопровождается жесткой фиксацией пространственной структуры образующегося полимера. Густая сетка химических связей может оказывать существенное влияние на процесс полимеризации и обуславливать специфические особенности микростроения полимера. Настоящая работа посвящена изучению этих особенностей путем сопоставления микроструктуры полиметакрилатных цепей в линейном ПММА и в густоспинтых полидиметакрилатах (ПДМА). Известно, что строение цепей ПММА (микротактичность присоединения мономерных звеньев, тип присоединения) зависит от условий полимеризации: способа инициирования, температуры, давления, растворителя [1, 2]. Проводя полимеризацию диметакрилатов в различных условиях и сравнивая микроструктуру полиметакрилатных цепей в сетчатом и линейном полимерах, можно получить наиболее прямую и однозначную информацию о влиянии спинтов на процессы радикальной полимеризации и формирования физической структуры густоспинтых полимерных стекол.

**Микротактичность густоспинтых ПДМА.** Микротактичность присоединения метакрильных групп при полимеризации олигомеров типа  $H_2=CH_2-C(CH_3)-O-X-O-C(CH_3)-C=CH_2$  (в дальнейшем обозначаемых как олигомеры типа А) исследовали методом ИК-спектроскопии.

В качестве характеристики стереорегулярности полиметакрилатных цепей использовали параметр  $I$ , который для ПММА определяют из оптических плотностей полос поглощения 968, 1060, 1388, 1433 см<sup>-1</sup> с помощью соотношений [3]  $I=(I_1+I_2)/2$ , где  $I_1=179 \frac{D_{1060}}{D_{968}} + 27$ ,  $I_2=81,4 \frac{D_{1433}}{D_{1388}} - 43$ . Согласно работе [3], для синдиотактического

ПММА параметр  $I=100-115$ , а для изотактического  $I=25-35$ . Значения  $I=40-80$ , по мнению авторов работы [3], свидетельствуют о стереоблочном строении цепей полимера<sup>1</sup>.

Известно, что синдиотактический ПММА образуется при радикальной, а изотактической при анионной полимеризации метилметакрилата, инициированной *n*-бутиллитием в толуольном растворе при  $-70^\circ$  [4]. Густоспинные полимеры были получены при радикальной (в масле или в бензольном растворе) и анионной полимеризации диметакрилата триэтиленгликоля (в дальнейшем этот олигомер будем обозначать как I) и диметакрилатов *n*-диолов, которые отличались химической природой и длиной группы X.

<sup>1</sup> Такая классификация условна, поскольку цепи синдио- и изотактического ПММА также характеризуются средней длиной стереорегулярных последовательностей звеньев («блоков»)  $I$ . Согласно работе [4], у синдиотактического полимера  $I_a=2$ ,  $I_c=5$ , а у изотактического  $I_a=9$ ,  $I_c=3$ .

Анализ спектров густосшитых ПДМА в области, чувствительной к стереорегулярности полиметакрилатных цепей, дает для всех исследованных полимеров значения  $I$ , лежащие в интервале 45–75 (табл. 1). Весьма существенно, что ни при каких условиях не удается получить сетчатый полимер с высокой степенью изо- или синдиотактического присоединения метакрильных групп. Следовательно, тенденция к выравниванию вероятностей изо- и синдиотактического присоединения – характерная черта трехмерной полимеризации диметакрилатов.

Таблица 1

Спектральные характеристики стереорегулярности полиметакрилатных цепей в сетчатых полимерах диметакрилатов  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(=\text{O})-\text{X}-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(=\text{O})\text{H}$

X в олигомере	Условия полимеризации	I
$-(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-)_3-$	Радикальная	71
$-(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-)_3-$	Анионная	44
$-(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-)_3-$	В 10%-ном растворе в бензоле	75
$-(-\text{CH}_2-)_2-$	Радикальная	62
$-(\text{CH}_2-)_4-$	»	63
$-(\text{CH}_2-)_6-$	»	69
$-(-\text{CH}_2-)_ {10}-$	»	64

Полученные данные позволяют предположить, что термодинамические особенности формирования пространственно-сетчатой структуры ПДМА доминируют над факторами, определяющими стереоспецифичность реакции роста цепи линейного ПММА [2]. Действительно, в работе [5] показано, что ПДМА с различным типом стереорегулярности полиметакрилатных цепей различаются размером ячеек и топологией сетки. Вследствие этого полимеры, содержащие соизмеримые количества звеньев разного типа, должны иметь весьма широкое распределение ячеек сетки по размерам. Поэтому из-за энтропийного фактора образование таких полимеров более предпочтительно, чем полимеров со стереорегулярностью одного определенного типа.

Существенное влияние на микротактичность должны оказывать стерические препятствия и усадочные напряжения [6], возникающие в сетке в окрестности растущего макрорадикала. Действительно, после достижения критического уровня напряжений синдиотактическое присоединение звеньев может стать термодинамически невыгодным, и дальнейший рост цепи будет продолжаться путем изотактического присоединения метакрильных групп. Вызванное этим резкое изменение условий упаковки ведет к уменьшению напряжений до уровня, при котором реакция возвращается в русло термодинамически более выгодного синдиотактического роста цепи. Таким образом, наличие обратной связи между напряжениями в полимерной матрице и термодинамикой химической реакции может вызывать периодическое «переключение» реакции роста цепи с одного типа присоединения метакрильных групп к другому.

**Неоднородность плотности упаковки густосшитых полимеров.** Упаковка сеток играет важную роль, определяя вклад межмолекулярных взаимодействий в свойства полимерных тел [6]. Однако из-за микронеоднородности густых сеток характеризовать их упаковку усредненным коэффициентом молекулярной упаковки, применяемым для характеристики линейных полимеров, не имеет смысла.

Для обнаружения и оценки неоднородности плотности упаковки ПДМА применяли метод молекулярного зонда [7]. Метод основан на зависимости частот электронно-колебательных переходов в спектрах поглощения ароматических молекул от плотности окружающей полимерной матрицы. В качестве зонда использовали молекулы антрацена, который растворяли в исходном олигомере в количестве  $10^{-4}$  моль/л. После проведения радикальной полимеризации молекулы антрацена оказывались включенными в матрицу сетчатого полимера.

На рис. 1 приведены электронные спектры поглощения антрацена в полимере из олигомера I, полученные в обычном варианте (спектр 1) и в виде производной кривой поглощения при разности длин волн 1 нм (спектр 2). Как видно, полосы спектра 1 имеют слабо выраженные низкочастотные плечи, которые на спектре 2 проявляются в виде трех хорошо разрешенных компонент. Спектр антрацена в матрице ПММА состоит из одиночных компонент электронно-колебательной структуры.

Появление новых полос поглощения в спектре антрацена, внедренного в полимер, полученный из олигомера I, свидетельствует о том, что в этом полимере имеется три типа микрообластей, различающихся плотностью

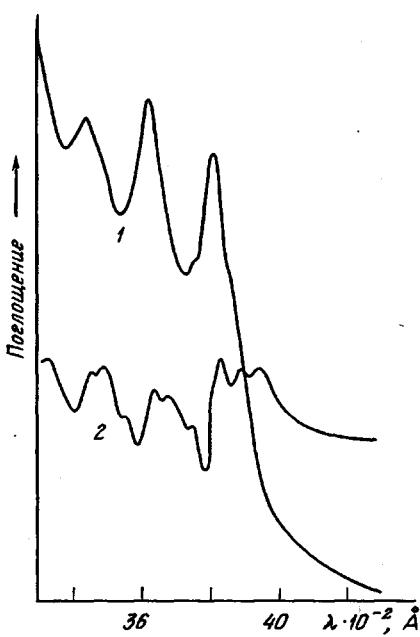


Рис. 1

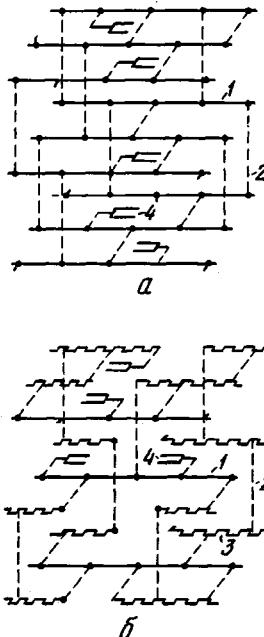


Рис. 2

Рис. 1. Электронные исходный (1) и производный (2) спектры поглощения антрацена в полимерной матрице из олигомера I

Рис. 2. Схематическое представление формирования структуры сетчатых полимеров из олигомеров типа А (а) и олиго-n-метакрилатов (б): 1 – полиметакрилатные цепи, 2 – олигомерные цепи, 3 – n-мерные метакрилатные цепочки, 4 – остаточные структурно-изолированные двойные связи

упаковки, в которых локализуются молекулы-зонды. В случае полимера диметакрилата бутандиола метод позволяет обнаружить две области с различной плотностью.

Полученные данные (табл. 2) позволили оценить относительные различия в плотности  $\rho$  отдельных микрообластей с помощью формулы [7]  $\Delta v = A\rho^2$ , где  $\Delta v$  – величина спектрального сдвига, равная разности между частотами чисто электронных переходов свободных молекул паров антрацена ( $v_0 = 27\ 590\ \text{см}^{-1}$ ) и молекул, внедренных в полимер-матрицу. Из табл. 2 видно, что различия в плотности в отдельных областях густосшитых полимеров могут достигать нескольких десятков процентов. Наличие в полимерах диметакрилатов микрообластей с разной плотностью обусловлено, очевидно, структурной неоднородностью полимерного тела, вызванной гетерофазным характером полимеризации [8].

**Колебательный сегмент в ПДМА.** Существенным для понимания формирования динамической структуры и свойств густосшитых полимеров диметакрилатов является установление минимального размера участка цепи («колебательный сегмент»), спектр которого идентичен спектру полиметакрилатной цепи в линейном ПММА.

В линейных полимерах колебательный сегмент обычно определяют пу-

тем исследования спектров олигомеров с различной степенью полимеризации. В работе [9] был изучен ряд олигомеров ММА со степенью полимеризации, увеличивающейся от  $n=2-3$  до  $n=40-50$ . При этом оказалось, что у олигомеров с короткими цепями параметр стереорегулярности зависит от  $n$ .

$n$	4	5-6	7-8	9	15	40	1000
$I$	44	52	68	81	93	96	105

Олигомеры с  $n < 9$  содержат значительное количество звеньев с изотактическим присоединением и по значениям параметра  $I$  могут быть отнесены к стереоблочному типу. Олигомеры с  $n > 9$  имеют значения  $I$ , приближающиеся к величине, характерной для высокомолекулярного синдиотактического ПММА.

Таблица 2

Частоты электронных переходов  $v_0$  и спектральные сдвиги  $\Delta v$  в спектрах поглощения молекул-зондов антрацена и относительные различия в плотности микрообластей в сетчатых полимерах

$X$ в олигомере	$v_0$ , см $^{-1}$	$\Delta v$ , см $^{-1}$	$\rho$ , отн. ед.
-(-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -O-) <sub>3</sub> -	26 240	1350	1
	25 790	1800	1,155
	25 440	2150	1,262
-(-CH <sub>2</sub> -) <sub>4</sub> -	26 300	1290	1
	26 060	1350	1,089

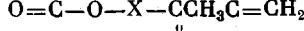
Полимер, полученный из олигомера I, имеет параметр  $I=71$ , что соответствует линейному олигомеру метилметакрилата со степенью полимеризации  $n \approx 7$ . Однако следует иметь в виду, что так как стереосостав коротких олигомеров зависит от их длины, то он несколько отличается от состава участков цепи, выделенных в средней части макромолекулы. Поэтому сделанная оценка размера колебательного сегмента полиметакрилатной цепи в сетчатом полимере дает его верхний предел. Полученные экспериментальные данные показывают, что колебательный сегмент линейного полимера ПММА включает больше мономерных звеньев, чем полиметакрилатные цепи в густосшитом полимере на основе олигомера I.

Уменьшение числа мономерных звеньев в колебательном сегменте полиметакрилатной цепи в ПДМА, по-видимому, обусловлено ячеистой структурой сетчатых полимеров, которая приводит к иному перераспределению колебательных взаимодействий вдоль цепей и между соседними цепями по сравнению с линейным ПММА. В связи с этим для густосшитых полимеров целесообразно говорить не о «колебательном сегменте цепи», а о «колебательном фрагменте сетки». Представление о взаимосвязи колебаний всех химических связей в циклических ячейках сетки может оказаться полезным при анализе особенностей термодеструкции густосшитых ПДМА. Согласно данным работы [10], при термодеструкции ПДМА происходит отщепление целых молекул олигомера I. Это свидетельствует о возможности синхронной деполимеризации спиральных полиметакрилатных цепей. Причиной такой синхронизации может быть сильная колебательная связь мономерных звеньев соседних цепей через олигомерные блоки X.

Формирование густосшитых полимерных стекол из олиго- $n$ -метакрилатов. Радикальная полимеризация олигомеров типа I характеризуется сильным автоускорением реакции, гетерогенностью полимеризата [8] и появлением усадочных напряжений в полимерном теле [5]. Масштабы этих отрицательных явлений можно существенно уменьшить, переходя к формированию сетчатых ПДМА в две стадии: сначала получать олиго- $n$ -ме-

(-CH<sub>2</sub>-CCN<sub>3</sub>-)<sub>n</sub>

такрилаты



с невысокой сте-



шенью полимеризации  $n$ , а затем проводить полимеризацию по связям  $C=C$  в боковых цепях.

При таком методе химическая усадка снижается на 50%, что должно приводить к уменьшению полимеризационных напряжений. Согласно представлениям, изложенным в первой части работы, уменьшение напряжений должно увеличивать вероятность синдиотактического присоединения метакрильных групп. Значения параметра стереорегулярности  $I$ , приведенные в табл. 3, показывают, что это действительно так, и сетчатые полимеры, получаемые путем полимеризации олиго- $n$ -метакрилатов, имеют преимущественно синдиотактическое строение полиметакрилатных цепей.

Таблица 3

Характеристики олиго- $n$ -метакрилатов и сетчатых полимеров на их основе

$n^*$	Конверсия связей $C=C$ олигомера I, %	Параметр $I$ для олигомера	Предельная конверсия связей $C=C$ в олигомере, %	Параметр $I$ для полимера
8	53	78	54	84
11	65	85	30	96
15	71	92	4	98

\* Олиго- $n$ -метакрилаты получали путем радикальной полимеризации диметакрилата триэтиленгликоля в присутствии катализаторов передачи цепи (фталоцианин меди, порфирий кобальта). Степень полимеризации регулировали концентрацией передатчика.

Важная особенность двухстадийного метода получения ПДМА заключается в том, что он позволяет формировать бимодальное ММР полиметакрилатных цепей. Как схематически показано на рис. 2, это приводит к образованию сетки своеобразного «сегментированного» строения, состоящей из сплошных между собой коротких и длинных полиметакрилатных цепей. Такая структура должна способствовать лучшей упаковке атомных групп, релаксации внутренних напряжений и улучшению физико-механических свойств материала. Действительно, модель упругости полимера на основе олиго- $n$ -метакрилата с  $n=8$  составляет  $2 \cdot 10^5$  кг/см<sup>2</sup>, тогда как модуль упругости полимера диметакрилата триэтиленгликоля, полученного традиционным способом, составляет лишь  $1,5 \cdot 10^5$  кг/см<sup>2</sup>.

Формирование густосплитых полимерных стекол при высоких давлениях. Исследование влияния давления на микроструктуру полидиметакрилатов представляет интерес по двум причинам. Во-первых, оно позволяет выяснить особенности действия давления на стереорегулярность цепей, тип присоединения мономерных звеньев и остаточные двойные связи при трехмерной радикальной полимеризации олигомеров типа А. Во-вторых, установление экспериментальных зависимостей микроструктурных параметров от давления дает возможность перейти от малодоступных для обобщенного описания элементов структуры к термодинамическим параметрам и к уравнению состояния густосплитых полимеров.

Влияние давления на процесс формирования густосплитых полимеров исследовали на примере радикальной полимеризации олигомера I. Анализ спектров полученных полимеров в области маятниковых колебаний метиленовых групп (рис. 3) показал, что давление оказывает влияние на тип присоединения метакрильных групп. В сетчатых полимерах, полученных при нормальном давлении, в этой области наблюдается одиночная полоса  $751 \text{ см}^{-1}$ , относящаяся к колебаниям групп  $-\text{CH}_2-$  полиметакрилатной цепи. В полимерах, полученных под давлением 6–20 кбар, наряду с этой полосой появляется новая интенсивная полоса  $732 \text{ см}^{-1}$ . Появление этой полосы указывает на образование значительного количества звеньев  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ . Образование этих звеньев, по-видимому, обусловлено увеличением вероятности присоединения метакрильных групп по типу «хвост к хвосту» под действием высоких давлений.

Согласно работе [11], проведение радикальной полимеризации метилметакрилата при давлении 8 кбар приводит к увеличению доли изотактического присоединения метакрильных групп от 25 до 38%. Рост давления в этих пределах при полимеризации олигомера I также приводит к увели-

чению доли изотактического присоединения метакрильных групп. Однако дальнейшее увеличение давления, судя по значениям параметра  $I$  (рис. 4), практически не влияет на стереосостав полиметакрилатных цепей.

Действие давления на глубину полимеризации диметакрилата (концентрацию спивок) носит сложный характер (рис. 4). Вначале рост давления приводит к увеличению глубины полимеризации. Такая зависимость представляется естественной, так как полимеризация сопровождается уменьшением объема  $\Delta v$  и давление сдвигает равновесие в сторону процесса полимеризации, уменьшая свободную энергию  $\Delta G$  согласно соотношению  $d(\Delta G)/dp = \Delta v$ . Однако дальнейшее увеличение давления

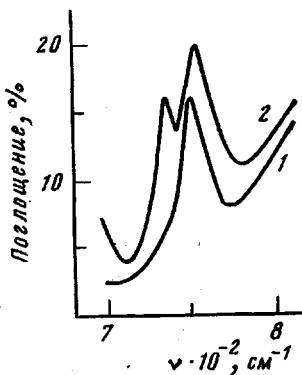


Рис. 3

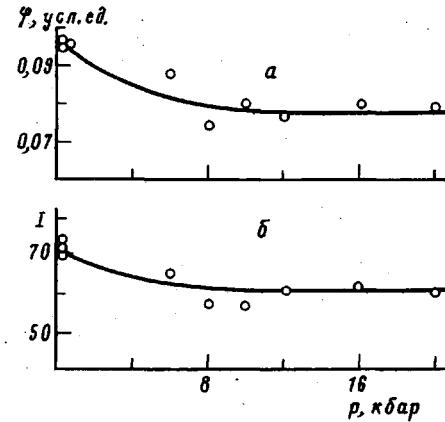


Рис. 4

Рис. 3. ИК-спектры полимеров из олигомера I, полученных в обычных условиях (1) и под давлением 12 кбар (2)

Рис. 4. Зависимости содержания  $\varphi$  остаточных  $C=C$  связей (1) и параметра  $I$  (б) полимеров из олигомера I от давления

практически не влияет на концентрацию спивок в густоспичтом полимере.

Рассмотрим зависимость концентрации спивок от давления. Ранее было показано [6], что наличие в полимерах большой концентрации спивок приводит к разрыхляющему эффекту, сущность которого заключается в том, что химические спивки начиная с некоторой критической концентрации препятствуют оптимальной для межмолекулярного взаимодействия упаковке каркаса сетки. Поэтому можно предположить, что в предельно спичтом сетчатом полимере устанавливается равновесие между спивками, приводящими к уменьшению объема системы, и разрыхляющими спивками. Если принять существование такого равновесия, то химические потенциалы спивок для данного давления равны между собой:  $\mu_{c,p} = \mu_c$ . Дифференцируя это уравнение и разделив получение уравнение на  $dp$ , получим

$$\left( \frac{\partial \mu_{c,p}}{\partial p} \right)_{\alpha,T} + \left( \frac{\partial \mu_{c,p}}{\partial \alpha} \right)_{p,T} \cdot \left( \frac{\partial \alpha}{\partial p} \right)_{T} = \left( \frac{\partial \mu_c}{\partial p} \right)_T, \quad (1)$$

где  $\alpha$  — мольная доля спивок. Согласно уравнению для свободной энергии

$$\left( \frac{\partial \mu_{c,p}}{\partial p} \right)_{\alpha,T} = v_{c,p} \text{ и } \left( \frac{\partial \mu_c}{\partial p} \right)_T = v_c,$$

где  $v_{c,p}$  — парциальный мольный объем разрыхляющих спивок;  $v_c$  — парциальный мольный объем спивок, уменьшающих объем системы.

Рассматривая разрыхляющие спивки в качестве компонента, распределенного в густоспичтом полимере, можно записать

$$\mu_{c,p} = \mu_{c,\infty} + RT \ln a_c$$

$$\left( \frac{\partial \mu_{c,p}}{\partial \alpha} \right)_{p,T} = RT \left( \frac{\partial \ln a_c}{\partial \alpha} \right)_{p,T}$$

Подставив эти значения в уравнение (1), находим для предельного значения ( $\partial\alpha/\partial p$ )

$$\left( \frac{\partial \alpha}{\partial p} \right)_T = - \frac{v_{c,p} - v_c}{RT \left( \frac{\partial \ln a_c}{\partial \alpha} \right)_{p,T}} \quad (2)$$

Уравнение (2) в предположении идеальности системы ( $\ln a_c = \ln \alpha$ ), принимает вид

$$\left( \frac{\partial \ln \alpha}{\partial p} \right)_T = - \frac{v_{c,p} - v_c}{RT}$$

и предельная концентрация  $\alpha_{pp}$  выражается как

$$\ln \alpha = - \frac{\Delta v_p \cdot p}{RT} \quad (3)$$

На основании уравнения (3) можно ожидать уменьшения предельной концентрации спивок в густосшитом полимере с ростом давления из-за наличия дополнительного «разрыхляющего» инкремента свободного объема  $\Delta v_p$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Коротков А. А., Миценгендлер С. П., Красулина А. И., Волкова Л. А. Высокомолек. соед. 1959, т. 1, № 9, с. 1319.
2. Савада Х. Термодинамика полимеризации. М.: Химия, 1979.
3. Good W., Owens F., Fellmann R., Snyder W., Moore J. J. Polymer Sci., 1960, v. 46, № 148, p. 317.
4. Слоним И. Я., Любимов А. Н. Ядерный магнитный резонанс в полимерах. М.: Химия, 1966, с. 268.
5. Рощупкин В. П., Озерковский Б. В. В кн.: Карбоцепные полимеры. М.: Наука, 1977, с. 132.
6. Озерковский Б. В., Рощупкин В. П. Докл. АН СССР, 1979, т. 248, № 3, с. 657.
7. Мойся Е. Г. Метод молекулярного зонда в исследовании полимеров. В кн.: Новые методы исследования полимеров. Киев: Наукова думка, 1975, с. 32.
8. Рощупкин В. П., Озерковский Б. В., Калмыков Ю. Б., Королев Г. В. Высокомолек. соед. А., 1977, т. 19, № 4, с. 699.
9. Озерковский Б. В., Рощупкин В. П. Докл. АН СССР, 1980, т. 254, № 1, с. 137.
10. Асеева Р. М., Зеленецкая Т. В., Сельская О. Г., Берлин А. А. Высокомолек. соед. А., 1972, т. 14, № 7, с. 1573.
11. Хэм Д. Полимеризация виниловых мономеров. М.: Химия, 1973.

Отделение Института химической  
физики АН СССР

Поступила в редакцию  
4.XII.1981

#### STRUCTURE OF DENSE CROSS-LINKED POLYMERS OF DIMETHACRYLATES AND OLIGO-*n*-METHACRYLATES

Ozerkovskii B. V., Plotnikov V. D., Roshchupkin V. P.

#### Summary

The microtacticity of dense cross-linked polymers synthesized by radical polymerization of oligomeric dimethacrylates and oligo-*n*-methacrylates has been studied by IR-spectroscopy method, and the value of vibrational segment of the polymethacrylate chain in network polymer has been evaluated. The existence of microdomains with essentially different density of molecular packing was shown by molecular probe method. The influence of high pressures on the process of polymerization of dimethacrylates and on the structure of the polymer being formed was studied.