

УДК 541.64:535.37

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ  
В ПОЛИМЕРИЗУЮЩЕМСЯ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТЕ С ДОБАВКАМИ  
СШИВАЮЩЕГО АГЕНТА — ДИМЕТАКРИЛОВОГО ЭФИРА  
ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ МЕТОДОМ ТУШЕНИЯ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ**

*Калечиц И. И., Зубов В. П., Кузьмин М. Г.,  
Кабанов В. А.*

Исследованы процессы структурообразования в ходе радикальной полимеризации метилметакрилата в присутствии структурирующей добавки диметакрилового эфира этиленгликоля. В качестве люминофора использован пирен, тушителя — триэтиламин. Анализ неэкспоненциальности затухания флуоресценции позволил количественно охарактеризовать структурообразование в ходе полимеризации. При глубоких конверсиях в исходной и слабосшитой системах проявлялась структурная неоднородность. При формировании трехмерной структуры (метилметакрилат + 10% диметакрилового эфира этиленгликоля) гетерогенность проявлялась уже при малых глубинах превращения (20%). Во всех исследованных системах трансляционная диффузия малых молекул практически не изменялась до начала автоторможения. Реакция роста полимеризации прекращалась вследствие торможения поступательной диффузии мономеров.

Ранее была показана возможность изучения структурообразования в полимеризующихся системах методом тушения флуоресценции [1]. Исследование структуры сетчатых полимеров этим методом непосредственно в процессе полимеризации во всем интервале превращений представляет большой интерес как для понимания механизма трехмерной радикальной полимеризации, так и для генезиса структуры образующегося полимера.

Исследовали метилметакрилат (ММА) с добавками различных количеств сшивающего агента диметакрилового эфира этиленгликоля (ДМЭГ) (от 0,5 до 10%). Тем самым структурирование MMA сшивателем в разной степени дает возможность выявить особенности формирования как сетчатых, так и линейных полимерных систем.

Цель настоящей работы — исследование структурообразования в ходе радикальной полимеризации MMA с добавками сшивающего агента ДМЭГ методом тушения флуоресценции.

В качестве люминофора был выбран пирен, тушителя — триэтиламин (ТЭА). Пирен очищали методом зонной плавки. ТЭА многократно перегоняли над щелочью и металлическим натрием. В опытах применяли хроматографически чистые MMA и ДМЭГ, не содержащие следов ингибиторов. Люминофор и тушитель вводили в исходные системы до начала полимеризации. Систему полимер — мономер с различным содержанием полимера для флуоресцентных измерений получали полимеризацией соответствующих смесей, инициируемых перекисью лаурила ( $5 \cdot 10^{-3}$  моль/л) при  $60^\circ$ . Чистота используемых материалов по спектральным данным соответствовала принятым стандартам [2, 3]. Полимеризацию проводили в предварительно вакуумированных стеклянных ампулах при остаточном давлении  $10^{-2}$  тор. Глубину превращения рассчитывали по термографическим кривым. Ошибка определения не превышала 10%.

Кинетику затухания флуоресценции измеряли с помощью импульсного флуориметра [4] с длительностью возбуждающего импульса 2 нс. Длина волны возбуждения составляла 333 нм. Регистрацию испускаемого света осуществляли при 410 нм. Все измерения проводили при комнатной температуре.

Наряду с данными по кинетике затухания флуоресценции для сопоставления привлекали также данные исследования кинетики полимеризации, выполненные методом калориметрии.

Константы скорости тушения флуоресценции  $k_q$  рассчитывали по уравнению Штерна – Фольмера [5]:  $\tau_0/\tau = 1 + k_q \tau_0 [Q]$ , где  $\tau_0$  и  $\tau$  – времена затухания флуоресценции в отсутствие и в присутствии тушителя соответственно;  $[Q]$  – концентрация тушителя.

Микровязкости  $\eta$  рассчитывали по формуле  $\eta = \frac{8,15 \cdot 10^6}{k_g}$ , выведенной из соотношения  $k_q = 8RT/3000\eta$  с поправкой на влияние растворителя (исходя из табличного значения вязкости исходного мономера) [6, 7].

На рис. 1 приведены типичные кинетические кривые затухания флуоресценции пирена в полимеризующемся ММА с добавлением сшивающего агента ДМЭГ. Как видно, при нулевой конверсии времена затухания флуоресценции в исходном ММА и в ММА с ДМЭГ совпадают. При этом затухание флуоресценции во всех системах происходит по экспоненциальному закону.

В системах, не содержащих сшивателя или при его малых количествах (0,5% ДМЭГ), отклонение от экспоненциальности на кривых обнаруживается лишь при глубоких конверсиях, близких к предельным (рис. 1, а–в). Однако в системе ММА + 10% ДМЭГ оно начинает проявляться уже при относительно малых глубинах превращения (20%) (рис. 1, г).

В ходе формирования как линейных, так и трехмерных полимеров зависимости времен затухания флуоресценции от конверсии в отсутствие  $\tau_{01}$  и в присутствии тушителя  $\tau_1$  имеют подобный вид (рис. 2) ( $\tau_{01}$  и  $\tau_1$  определяли по начальному участку кинетической кривой). Они характеризуются наличием слабого роста времен затухания флуоресценции до конверсий  $q=83$  (ММА), 81 (ММА+0,5% ДМЭГ) и 72% (ММА+10% ДМЭГ), соответствующих началу автоторможения, и последующим резким скачком  $\tau_{01}$  и  $\tau_1$ . Далее с увеличением конверсии во всех системах наблюдается полное совпадение  $\tau_0$  и  $\tau$ .

Из рис. 2 видно, что во всех изученных системах резкое возрастание  $\tau_{01}$ ,  $\tau_1$  в пределах ошибки эксперимента совпадает с конверсиями, при которых наблюдается торможение реакции полимеризации. Можно полагать, что наблюдаемый нами скачок времен затухания флуоресценции связан с переходом полимеризующихся систем в стеклообразное состояние.

Следует отметить, что с ростом концентрации сшивателя конверсии, при которых происходит возрастание времен затухания флуоресценции, снижаются. Предельная конверсия в трехмерных системах также несколько снижена. Уменьшение предельной конверсии с увеличением содержания сшивающего агента в полимеризующейся смеси отмечалось ранее [8] и типично для подобных систем.

Таблица 1

Кинетические параметры Штерна – Фольмера \*

Система	Глубина превращения, вес.%	$\tau_{01}$ , нс	$\tau_1$ , нс	$k_q \cdot 10^{-9}$ , л/моль·с
ММА	0	50	14	$1,30 \pm 0,06$
	22	54	14	$1,30 \pm 0,06$
	54	54	20	$(8,0 \pm 0,4) \cdot 10^{-1}$
	77	72	27	$(6,0 \pm 0,3) \cdot 10^{-1}$
ММА с 0,5 об.% ДМЭГ	0	50	14	$1,30 \pm 0,06$
	52	52	14	$1,30 \pm 0,06$
ММА с 10 об.% ДМЭГ	0	50	14	$1,30 \pm 0,06$
	20	50	14	$1,30 \pm 0,06$
	65	60	14	$1,40 \pm 0,07$

\* Концентрация пирена  $2 \cdot 10^{-5}$  моль/л, концентрация ТЭА 0,04 моль/л.

В соответствии с изменениями времен затухания флуоресценции меняются и рассчитанные на их основе величины  $k_q$ . До начала автоторможения величина константы скорости тушения флуоресценции  $k_q$  во всех системах практически не уменьшалась (табл. 1). Только с началом

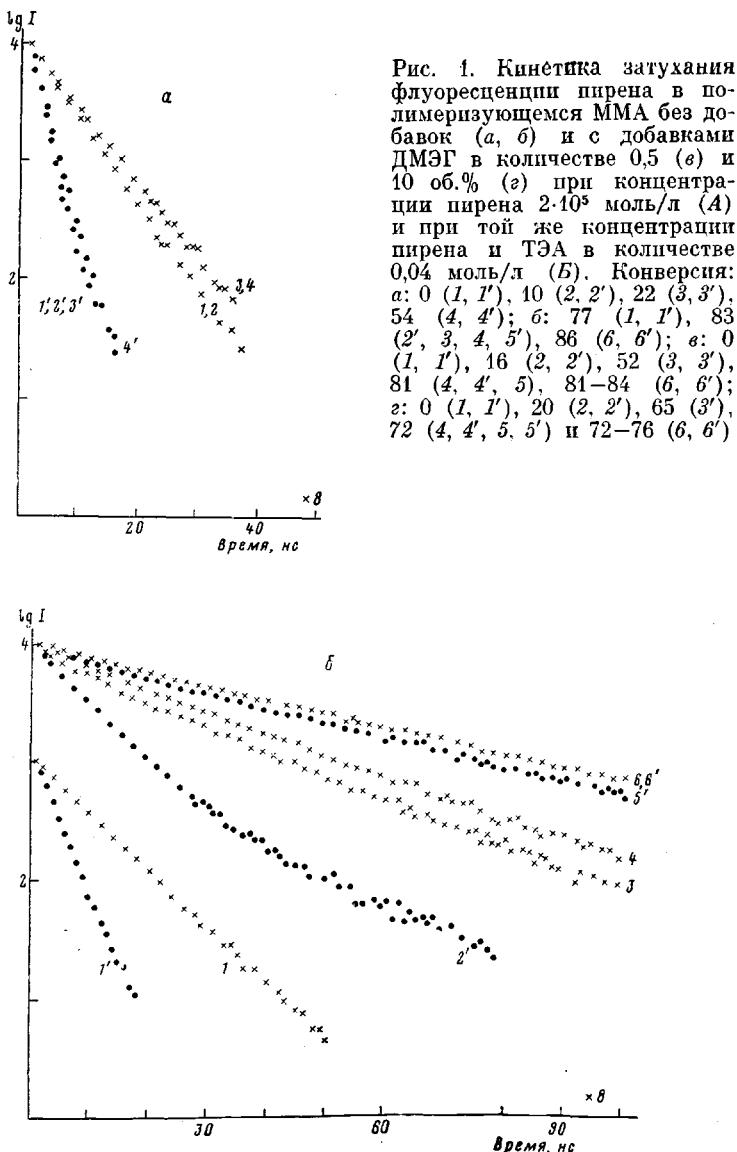


Рис. 1 а, б

автоторможения полимеризации наблюдалось одновременное резкое торможение взаимной диффузии молекул люминофора и тушителя. Ее прекращение совпадало с прекращением полимеризации ( $q=86$  (ММА), 84 (ММА+0,5 ДМЭГ) и 76% (ММА+10% ДМЭГ)) (рис. 2). Таким образом, характер динамического взаимодействия свободных люминофора и тушителя в ходе полимеризации MMA с добавками ДМЭГ не отличается от чистого MMA, а также от наблюдавшего ранее при фотоинициированной полимеризации [1].

Детальный анализ отмеченного выше отклонения от экспоненциальности кинетических кривых затухания флуоресценции в ходе полимеризации позволяет получить количественную информацию о формировании структуры как трехмерных, так и линейных полимеров во всем интервале превращений мономер—полимер. Во всех рассмотренных случаях, где была отмечена неэкспоненциальность затухания флуоресценции, кинетика затухания удовлетворительно аппроксимировалась суммой двух экспонент. Наличие короткоживущей и долгоживущей компоненты времени затухания флуоресценции у молекул люминофора следует приписать структурной

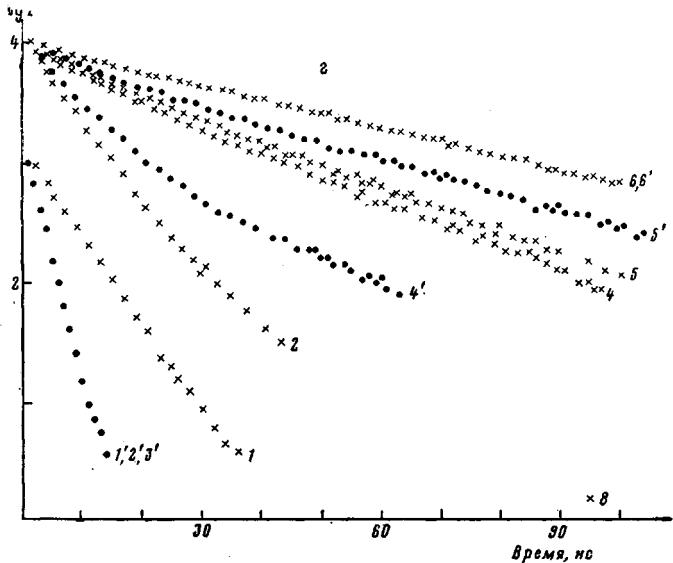
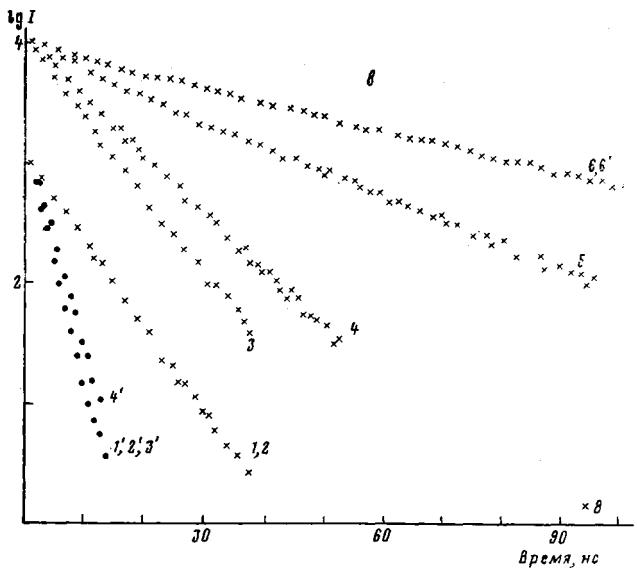


Рис. 1 в, г

неоднородности рассматриваемых систем, а именно существованию областей различной вязкости [2, 3]. Причем протяженность доли этих областей по мере полимеризации изменяется, так как меняются  $\tau_1$  и  $\tau_2$  (табл. 2) и соответственно изменяются доли молекул, находящихся в разных областях.

Анализ неэкспоненциальности позволяет оценить долю молекул люминофора в каждой из областей в ходе превращения полимерной матрицы. Оценку проводили по величине предельного значения разности логарифмов интенсивностей  $I(t)$  и  $I'(t)$  их флуоресценции

$$I(t) = I_0(\alpha e^{-t/\tau_1} + (1-\alpha)e^{-t/\tau_2})$$

$$I'(t) = I_0(1-\alpha)e^{-t/\tau_2},$$

где  $\alpha$  — доля  $\tau_1$ ;  $(1-\alpha)$  — доля  $\tau_2$ .

В системе MMA + 10% ДМЭГ без тушителя на начальном этапе полимеризации доля короткоживущей компоненты составляет 0,6, долгоживущей — 0,4 (табл. 2). С ростом конверсии доля короткоживущей компоненты падает, а долгоживущей растет, при этом обе эти величины

Таблица 2

Доли молекул разного типа в полимерной матрице

Время полимеризации, ч	Конверсия, %	$\tau_1$ , нс	$\alpha$	$\tau_2$ , нс	$t-\alpha$	$\tau_1$ , нс	$\alpha$	$\tau_2$ , нс	$t-\alpha$
<b>MMA</b>									
0	0	50	1	—	—	14	1	—	—
1	10	50	1	—	—	14	1	—	—
2	22	54	1	—	—	14	1	—	—
3	54	54	1	—	—	20	1	—	—
3,5	77	72	1	—	—	27	1	—	—
4	83	128	0,29	172	0,71	58	0,75	128	0,25
4	83	163	0,23	200	0,77	233	0,1	272	0,9
4	83	216	0,17	257	0,83	—	—	—	—
4-5	83-86	244	0,1	296	0,9	244	0,1	296	0,9
<b>MMA + 0,5 об. % ДМЭГ + тушитель</b>									
0	0	50	1	—	—	14	1	—	—
1,5	16	50	1	—	—	14	1	—	—
2,5	52	52	1	—	—	14	1	—	—
3	81	70	1	—	—	20	1	—	—
3	81	138	0,33	188	0,67	—	—	—	—
3-4	81-84	244	0,1	296	0,9	244	0,1	296	0,9
<b>MMA + 10 об. % ДМЭГ + тушитель</b>									
0	0	50	1	—	—	14	1	—	—
0,42	20	50	0,62	72	0,38	14	1	—	—
0,67	65	—	—	—	—	14	1	—	—
0,92	72	126	0,38	180	0,62	71	0,72	151	0,28
0,92	72	141	0,29	188	0,71	164	0,29	236	0,71
1	73	244	0,1	296	0,9	244	0,1	296	0,9
2,5	76	244	0,1	296	0,9	244	0,1	296	0,9

достигают предельных значений с достижением предельных конверсий. В несшитых и слабосшитых системах подобная закономерность наблюдается при более глубоких конверсиях. При добавлении тушителя эти закономерности также сохраняются, хотя тушитель значительно уменьшает абсолютные величины времен затухания флуоресценции, что даже в трехмерных системах в присутствии тушителя сдвигает эффект появления неэкспоненциальности к конверсиям, близким к предельной.

Следует добавить, что аппроксимация кинетических кривых суммой двух экспонент, связанная с существованием областей различной вязкости, позволяет по величинам  $k_q$  в каждой из областей оценить изменение микровязкости в ходе полимеризации от мономера до системы в стеклообразном состоянии (табл. 3). Полученные результаты хорошо согласуются с другими работами [9].

Полученные данные, по-видимому, отражают особенности структурных превращений в полимеризующихся системах. В соответствии с современными представлениями о механизме формирования сетчатых структур в ходе радикальной полимеризации или сополимеризации полифункциональных виниловых мономеров предполагается, что уже на начальном этапе полимеризации образуются густосетчатые полимерные области, разделенные менее вязкими прослойками, состоящими из относительно слаборазвитого полимера, пластифицированного мономером. В системе MMA + 10% ДМЭГ удается «увидеть» эти образования в виде областей повышенной вязкости уже при конверсиях 20%. Нужно подчеркнуть, что именно в областях малой вязкости скорость диффузии молекул люминифора и тушителя близка к скорости диффузии в исходном мономере и до начала автоторможения практически не изменяется (величина  $k_q$  увеличивается не более чем в 2 раза) (табл. 1).

По мере полимеризации область большей вязкости расширяется (табл. 2), т. е. сетчатый каркас и плотные ассоциаты макромолекул рас-

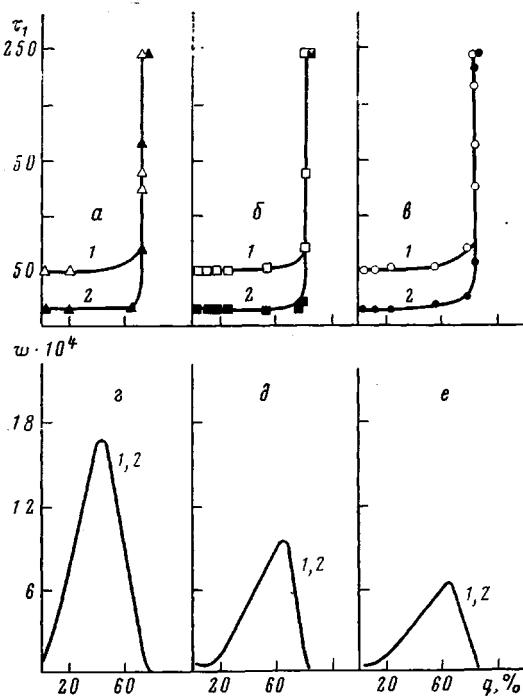


Рис. 2. Тушение флуоресценции пирена ТЭА при полимеризации ММА в присутствии 10 (а) и 0,5 об.% ДМЭГ (б) и без структурирующих добавок (в), а также зависимость приведенной скорости полимеризации MMA от конверсии (г-е) в отсутствие тушителя (1) и в присутствии 0,04 моль/л ТЭА (2)

тут, однако мономер еще сохраняет способность к миграции в области малой вязкости, причем присутствие полимера практически не уменьшает ее скорости. Диффузия мономера становится невозможной, когда каркас из стыкованных дисперсных частиц становится монолитным, а материал

Таблица 3

Локальные вязкости в полимеризующемся MMA с добавками сшивющегося агента (ДМЭГ) при различных конверсиях

Система	Рассчитано по компоненте	$q$ , вес. %	$k_q$ , л/моль·с	$\eta, \Pi$
MMA	$\tau_1$	0	$(1,30 \pm 0,06) \cdot 10^9$	$6,3 \cdot 10^{-3}$ [7]
	$\tau_2$	0	$(1,30 \pm 0,06) \cdot 10^9$	$(6,3 \pm 0,3) \cdot 10^{-3}$
	$\tau_1$	22	$(1,30 \pm 0,06) \cdot 10^9$	$(1,01 \pm 0,05) \cdot 10^{-2}$
	$\tau_2$	22	$(8,0 \pm 0,4) \cdot 10^8$	$(1,35 \pm 0,07) \cdot 10^{-2}$
	$\tau_1$	54	$(6,0 \pm 0,3) \cdot 10^8$	$(4,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-2}$
	$\tau_2$	54	$(1,70 \pm 0,08) \cdot 10^8$	$(1,63 \pm 0,08) \cdot 10^{-1}$
	$\tau_1$	77	$(1,70 \pm 0,08) \cdot 10^8$	$(1,35 \pm 0,07) \cdot 10^{-2}$
	$\tau_2$	77	$(5,0 \pm 0,2) \cdot 10^7$	$(1,35 \pm 0,07) \cdot 10^{-2}$
	$\tau_1$	83	$(1,70 \pm 0,08) \cdot 10^8$	$(1,35 \pm 0,07) \cdot 10^{-2}$
	$\tau_2$	83	$(5,0 \pm 0,2) \cdot 10^7$	$(1,35 \pm 0,07) \cdot 10^{-2}$
MMA с 0,5% ДМЭГ	$\tau_1$	0	$(1,30 \pm 0,06) \cdot 10^9$	$6,3 \cdot 10^{-3}$ [7]
	$\tau_2$	0	$(1,30 \pm 0,06) \cdot 10^9$	$(6,3 \pm 0,3) \cdot 10^{-3}$
	$\tau_1$	52	$(1,30 \pm 0,06) \cdot 10^9$	$(6,3 \pm 0,3) \cdot 10^{-3}$
	$\tau_2$	52	$(1,30 \pm 0,06) \cdot 10^9$	$(6,3 \pm 0,3) \cdot 10^{-3}$
MMA с 10% ДМЭГ	$\tau_1$	0	$(1,30 \pm 0,06) \cdot 10^9$	$(6,3 \pm 0,3) \cdot 10^{-3}$
	$\tau_2$	0	$(1,30 \pm 0,06) \cdot 10^9$	$(6,3 \pm 0,3) \cdot 10^{-3}$
	$\tau_1$	20	$(1,30 \pm 0,06) \cdot 10^9$	$(5,8 \pm 0,3) \cdot 10^{-3}$
	$\tau_2$	20	$(1,40 \pm 0,07) \cdot 10^9$	$(5,8 \pm 0,3) \cdot 10^{-3}$
	$\tau_1$	65	$(1,40 \pm 0,07) \cdot 10^9$	$(5,8 \pm 0,3) \cdot 10^{-3}$
	$\tau_2$	65	$(1,40 \pm 0,07) \cdot 10^9$	$(5,8 \pm 0,3) \cdot 10^{-3}$
	$\tau_1$	72	$(1,40 \pm 0,07) \cdot 10^9$	$(5,8 \pm 0,3) \cdot 10^{-2}$
	$\tau_2$	72	$(2,6 \pm 0,1) \cdot 10^7$	$(3,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-1}$

прослоек, бывший до этого непрерывной средой, уже представляет собой диспергированные замкнутые микрообъемы с остатками мономера. Именно при таком уплотнении структурных зерен, когда сегменты становятся практически неподвижными, наблюдается резкий скачок времен затухания флуоресценции, т. е. диффузия мономера прекращается, а следовательно, прекращается реакция полимеризации. Предложенная модель хорошо согласуется с данными работы [10].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Калечиц И. И., Кузьмин М. Г., Зубов В. П., Лачинов М. Б., Кабанов В. А. Докл. АН СССР, 1979, т. 244, № 5, с. 1157.
2. Теренин А. Н. Фотоника молекул красителей. Л.: Наука, 1967, с. 159.
3. Паркер С. Фотолюминесценция растворов. М.: Мир, 1972, с. 18, 22.
4. Кузьмин М. Г., Садовский Н. А. Химия высоких энергий, 1975, т. 9, № 4, с. 291.
5. Stern O., Volmür M. Phys. Z., 1919, 20, 183.
6. Колдин Е. Быстрые реакции в растворе. М.: Мир, 1966, с. 22.
7. Энциклопедия полимеров. М.: Сов. энциклопедия, 1974, т. 2, с. 182.
8. Storey R. J. Polymer Sci. A., 1965, v. 3, p. 265.
9. Neilson R. D., Soutar J., Steedman W. Macromolecules, 1977, v. 10, № 6, p. 1193.
10. Березин М. П., Королев Г. В. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 8, с. 1872.

Московский государственный  
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
17.VIII.1982

#### POLYMERIZATION OF METHYL METHACRYLATE IN THE PRESENCE OF DIETHYLENE GLYCOL DIMETHACRYLATE AS A CROSSLINKING AGENT — STRUCTURING IN THE SYSTEM AS INVESTIGATED BY FLUORESCENCE QUENCHING

*Kalechitz I. I., Zubov V. P., Kuzmin M. G., Kabanov V. A.*

#### S u m m a r y

Structuring during radical polymerization of MMA in the presence of structuring additive — diethylene glycol dimethacrylate — was investigated. Pyrene was used as a luminophore, triethylamine — as a quenching adulterant. The analysis of non-exponential fluorescence quenching permitted a quantitative characterization of the structuring in the course of polymerization. In the initial and lowly crosslinked systems structural inhomogeneity was exhibited at high conversions. During the formation of three-dimensional structure in the system (methyl methacrylate + 10% diethylene glycol dimethacrylate) heterogeneity was already displayed at low conversions (20%). In all of the investigated systems translational diffusion of the small molecules was shown to rest actually unchanged until the commencement of the autoretardation. The polymerization chain growth reaction was found to come to a stop due to the retardation of the translational diffusion of monomers.