

**ПРОЯВЛЕНИЕ МОРФОЛОГИЧЕСКИХ ОСОБЕННОСТЕЙ  
ПОЛИДИАЛЛИЛИЗОФТАЛАТА В СПЕКТРАХ ПРОТОННОГО  
МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА**

**Ушакова И. Л., Мосеевич И. К., Минкова Р. М., Болдырев А. Г.,  
Денисов В. М., Кольцов А. И., Кувшинский Е. В.**

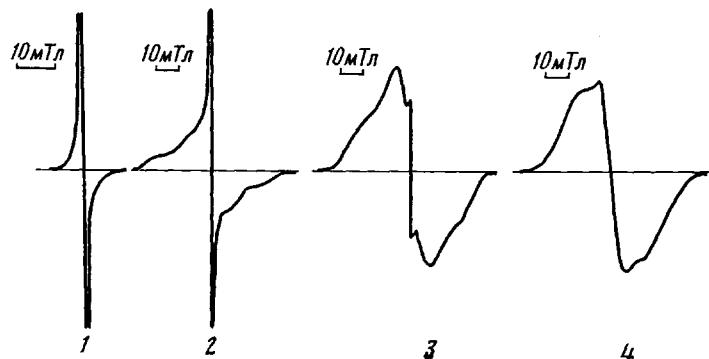
Продемонстрирована возможность метода ЯМР широких линий в исследовании полимеризации диаллилизофталата. Наличие в спектре трёх компонент отражает структурную гетерогенность системы. Изменение интенсивности компонент в ходе прогревания позволяет оценить содержание мономера, слабоспиртовой и густоспиртовой фаз в процессе образования сшитого полимера.

Не представляет принципиальных трудностей исследование конфигурации и порядка присоединяющихся мономерных звеньев (микротактичности цепи) линейных полимеров [1]. В случае пространственных систем задача изучения морфологических особенностей их образования оказывается гораздо более сложной. Даже определение обычными методами конверсии на поздних стадиях полимеризации затруднительно. Экстрагирование оставшегося мономера оказывается сложной задачей. Естественно обращение к спектроскопическим методам, в частности к методу ПМР [2]. По ширине сигналов ПМР можно судить о подвижности соответствующих групп [3]. В работе [4] было показано, что в ходе полимеризации  $\alpha,\omega$ -бис-метакрилоилоксистиленоксикарбонилокси)-1,3-пропилена с началом процесса формирования пространственной сетки наряду с узкой появляется широкая компонента линии спектров ПМР. Эта компонента соответствует атомам водорода, принадлежащим к малоподвижным полиметакрилатным макроцепям. Очевидно, что путём разделения сложных спектров резонансного поглощения на отдельные компоненты можно получить количественную характеристику системы мономер — полимер.

Использовали метод ПМР для наблюдения за процессом радикальной полимеризации бифункционального мономера диаллилизофталата (ДАИФ). Инициатором служила смесь перекиси бензоила — перекиси дикумила (по 1 вес. % каждого). Реакцию вели в режиме ступенчатого нагревания: 353 К — 6 ч, 373 К — 6 ч, 383 К — 3 ч, 393 К — 6 ч, 403 К — 6 ч, 413 К — 6 ч, 433 К — 3 ч, 453 К — 3 ч и 473 К — 12 ч. Спектры ПМР регистрировали при комнатной температуре на спектрометре широких линий «JEOL JNM-3Н» после каждого этапа прогревания. Вид спектра в процессе формирования ДАИФ меняется, как показано на рисунке.

Уже на ранних этапах прогревания образца в спектрах ПМР можно различить три компоненты: узкую ( $\Delta H \sim 1,5 \cdot 10^{-4}$  Тл), промежуточную ( $\Delta H \sim 4 \cdot 10^{-4}$  Тл) и широкую ( $\Delta H \sim 1,1 \cdot 10^{-3}$  Тл). В ходе полимеризации соотношение интенсивностей этих линий меняется (таблица). Контрольные опыты с добавлением неполимеризующихся аналогов мономера показали, что существование узкой компоненты связано с наличием низкомолекулярного продукта, в частности мономера. Это было использовано для количественной оценки исчерпания мономера и оценки конверсии.

Самую широкую компоненту спектра мы относим к наименее подвижным звеньям ДАИФ, включенным в полимерную сетку обоими концами. Промежуточная компонента спектра связана с более подвижными группами полимера: либо это звенья ДАИФ, у которых одна связь осталась нераскрытым, либо звенья, включенные в отдельные макроциклические структуры. В первом случае по интенсивности этой компоненты можно судить об остаточной ненасыщенности в системе, во втором — о доле макроциклических структур.



Спектры ПМР (на частоте 30 МГц) диаллилизофталата до нагревания (1), после прогревания при 353 (2) и 373 К (3) и в конце полного цикла прогревания (4)

**Изменение относительных интенсивностей компонент спектров ПМР  
в ходе полимеризации ДАИФ**

Компонента	Относительная интенсивность компонент в спектрах (по рисунку)			
	1	2	3	4
Узкая	1	0,2	0,1	0
Промежуточная	0	0,4	0,4	0,2
Широкая	0	0,4	0,5	0,8

*Примечание:* Разделение спектров проведено в предположении гауссовой формы линий. Суммарная интенсивность сложного спектра принята за единицу.

Столь заметное различие ширины сигналов ПМР, отвечающих разным структурным элементам полимерной системы, позволяет проводить количественную оценку морфологических характеристик образующейся сетки и выявление зависимости морфологии трехмерного полимера от условий полимеризации.

**ЛИТЕРАТУРА**

1. Бови Ф. А. ЯМР высокого разрешения макромолекул. М.: Мир, 1977, с. 77.
2. Берлин А. А., Усманов С. М., Сивергин Ю. М., Шашкова В. Т., Зеленев Ю. В. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 8, с. 1878.
3. Слоним И. Я., Любимов А. Н. Ядерный магнитный резонанс в полимерах. М.: Химия, 1966, с. 222.
4. Усманов С. М., Сивергин Ю. М., Зеленев Ю. В. Высокомолек. соед. 1979, т. 21, № 9, с. 1952.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
24.XII.1984

**MANIFESTATION OF MORPHOLOGICAL FEATURES  
OF POLYDIALYLISOPHTHALATE IN SPECTRA  
OF PROTONIC NUCLEAR RESONANCE**

*Ushakova I. L., Mosevich I. K., Minkova R. M., Boldyrev A. G.,  
Denisov V. M., Kol'tsov A. I., Kuvshinskii Ye. V.*

**S u m m a r y**

The possibility of the wide lines NMR method in studies of polymerization of diallylisophthalate is demonstrated. The presence of three components in the spectrum is related with structural heterogeneity of the system. The change of intensity of components during heating permits to evaluate the content of the monomer, of wide- and narrow-meshed phases during formation of crosslinked polymer.