

УДК 541.64:539.3:535.5

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ МИКРОГЕТЕРОГЕННОЙ СТРУКТУРЫ СЕТЧАТЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ОЛИГОЭФИРАКРИЛАТОВ МЕТОДОМ СВЕТОРАССЕЯНИЯ

Волкова М. В., Бельговский И. М., Голиков И. В.,  
Семянников В. А., Могилевич М. М., Индейкин Е. А.

Методом светорассеяния проведено исследование процесса формирования микрогетерогенной структуры густосетчатых полимеров на основе олигоэфирокрилатов. Характер изменения интенсивности светорассеяния и средних размеров рассеивающих центров в ходе радиально инициированной полимеризации ТГМ-3 позволяет считать наиболее достоверной следующую эволюцию структуры реакционной среды: олигомер  $\rightarrow$  раствор полимера в олигомере  $\rightarrow$  гель с полимерными клубками в узлах пространственной сетки  $\rightarrow$  гель с гетерогенными полимерными зернами в узлах той же сетки  $\rightarrow$  микрогетерогенный полимер.

Трехмерная радикальная полимеризация ОЭА протекает микрогетерогенно с образованием структурно-неоднородного полимерного тела [1, 2]. При этом полимеризация сопровождается структурно-физическими процессами агрегации полимерных цепей, микросинерезиса олигомера из густосетчатых образований (зерен) и стеклования. Микронеоднородность структуры полимеров ОЭА с глубин превращения  $\gamma > 20-30\%$  надежно установлена методом локального зондирования в вариантах спин-зонда и спин-метки [3, 4]. К этой же области глубин превращения относятся основные данные о кинетической роли микрогетерогенных образований, о свойствах материала зерен, межзерновых прослоек и физико-механике полимерного тела на основе ОЭА [1, 4]. Сведения о формировании структуры полимеров ОЭА при меньших  $\gamma$  весьма ограничены [5, 6 с. 161].

В настоящем сообщении представлены результаты изучения методом светорассеяния эволюции структуры реакционной среды в процессе полимеризации ОЭА на примере диметакрилата триэтиленгликоля (ТГМ-3). Этот метод позволяет непосредственно исследовать возникновение и развитие микрогетерогенности реакционной среды в масштабе оптического диапазона  $10^{-2}-10$  мкм при различных глубинах превращения, начиная с очень малых. Имеются основания полагать, что микрогетерогенность структуры полимеризата обусловливает кинетические особенности полимеризации ОЭА, специфику формирования полимера и соответственно уровень его полезных свойств.

Способ очистки и характеристики ТГМ-3 соответствовали описанным в работе [6, с. 54, 74]. Инициатор ДАК очищали двойной перекристаллизацией из этанола. Олигомер и 0,03% ДАК вводили в стеклянные ампулы диаметром 2,5-3 мм, кислород удаляли вакуумированием до остаточного давления 0,3 Па и ампулы отпаивали. Полимеризацию ТГМ-3 проводили при 293 К с фотохимическим инициированием ( $\lambda = 298$  и 303 нм) на установке для регистрации светорассеяния. Ампулу с образцом помещали в кювету, заполненную водой в качестве термостатирующей и иммерсионной жидкости и зафиксированную так, чтобы через нее одинаково хорошо проходили пучки УФ- и зондирующего лазерного излучения ( $\lambda = 633$  нм). Регистрацию интенсивности светорассеяния образцом в процессе фотополимеризации проводили при различных углах рассеяния  $\phi$ . Нормирование кинетических кривых светорассеяния проводили по индикаторису интенсивности рассеяния образца с предельной глубиной превращения. Индикаторису предельно отверженного образца измеряли в кювете с иммерсионной жидкостью - 22%-ным раствором толуола в дифениламине. Кривые

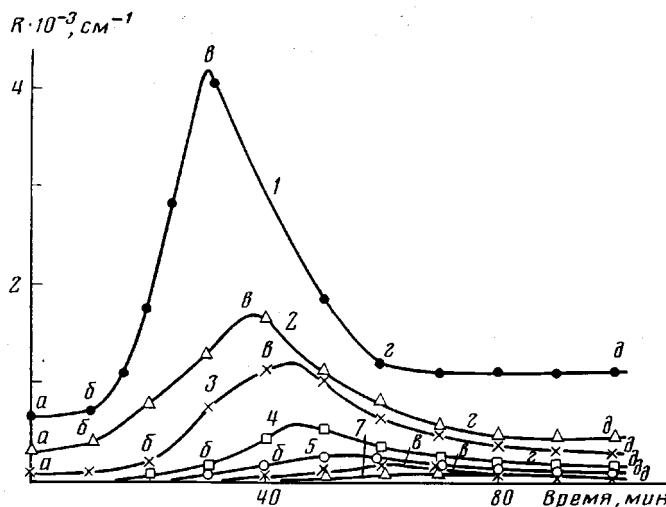


Рис. 1. Изменение приведенной интенсивности светорассеяния  $R$  во времени при фотополимеризации ТГМ-3 для  $\phi=21$  (1), 30 (2), 40 (3), 58 (4), 75 (5), 90 (6) и 113° (7)

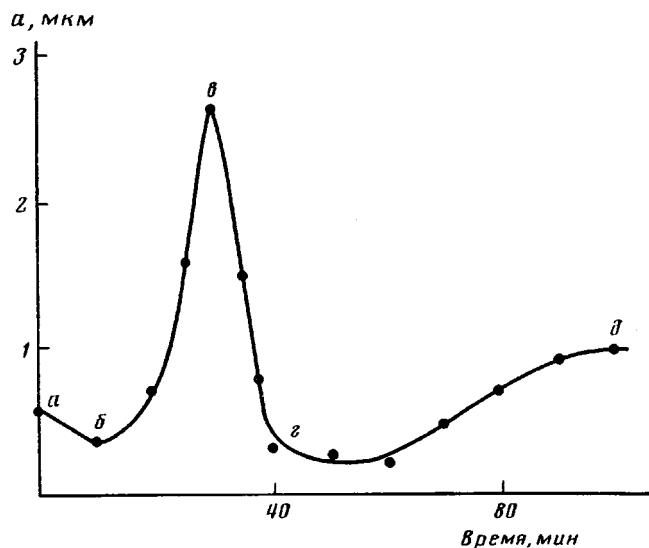


Рис. 2. Изменение размеров рассеивающих центров при полимеризации ТГМ-3 для  $\phi=21-30^\circ$

распределения рассеивающих центров по размерам частиц получали методом ультрамикроскопии с использованием конденсора темного поля. Для получения кинетических кривых  $\gamma(t)$  по ходу полимеризации определяли глубину превращения флотационным способом в варианте денситометрического титрования [7]. Скорость фотохимического инициирования устанавливали ингибиторным методом [8] с использованием ингибитора 2,2'-6,6'-тетраметилпиридин-1-оксила.

Динамика изменения приведенной интенсивности светорассеяния для различных углов наблюдения при полимеризации ТГМ-3 представлена на рис. 1. Наблюдаются следующие основные закономерности изменения светорассеяния. В начале полимеризационного процесса (первые 8–10 мин) имеет место слабое увеличение интенсивности рассеяния, по величине соответствующее гомогенной полимеризации в растворе. Далее интенсивность светорассеяния резко увеличивается, причем при малых углах наблюдения это изменение наступает значительно раньше, чем при больших. Достигнув максимальной величины, интенсивность светорассеяния падает в той же последовательности в зависимости от угла наблюдения. В конце полимеризации изменение интенсивности прекращается, опять-таки начиная с малых углов наблюдения. Экспериментально заре-

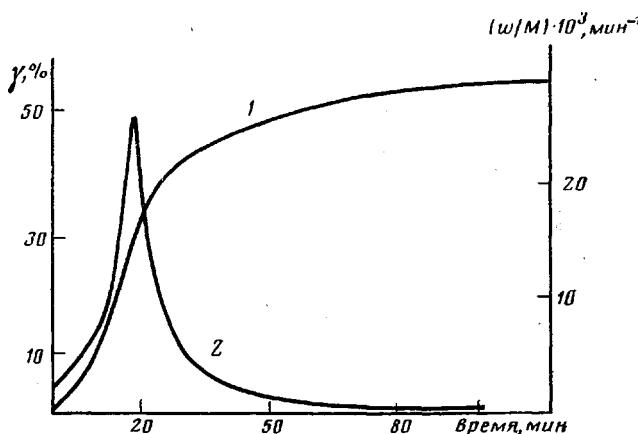


Рис. 3. Интегральная (1) и дифференциальная (2) кинетические кривые фотохимически инициированной полимеризации ТГМ-3.  $[ДАК]=0,03\%$ ;  $20^\circ$

гистрированная динамика светорассеяния позволила рассчитать характеристические размеры флуктуаций поляризуемости по модели малоуглового рассеяния [9]. Модель Дебая ближе других моделей по физическому смыслу к исследуемой полимерной системе, так как она не связана с предположением о монодисперсности рассеивающих центров и их дискретном характере. Характеристический размер рассеивающих центров  $\langle a \rangle$  рассчитан в предположении, что светорассеяние происходит на случайных флуктуациях поляризуемости, корреляционная функция которых описывается экспонентой

$$e^{-r/\langle a \rangle}, \quad (1)$$

где  $\langle a \rangle$  — радиус корреляции,  $r$  — расстояние между рассеивающими центрами.

На рис. 2 приведено изменение средних размеров рассеивающих центров при полимеризации ТГМ-3, рассчитанное с использованием различных углов наблюдения  $\phi$  методом Галахера [10]. Абсолютные значения  $\langle a \rangle$  (рис. 2) нормированы к значению  $\langle a \rangle=1$  мкм, определенному методом экстраполяции к нулевому углу. Хотя абсолютная величина  $\langle a \rangle$  не связана непосредственно со средним размером частиц исследуемой системы, а представляет собой средний радиус корреляции флуктуаций поляризуемости, тем не менее с привлечением независимой информации о полимеризационном процессе (рис. 3) характер изменения среднего корреляционного размера во времени позволяет судить об эволюции структуры реакционной среды при полимеризации. Сопоставляя динамику изменения интенсивности светорассеяния (рис. 1), характеристические размеры рассеивающих центров (рис. 2) и изменение полимеризационных характеристик: глубину превращения  $\gamma$  и приведенную скорость полимеризации  $w/M$  (рис. 3), можно предположить следующую модель эволюции структуры реакционной среды в процессе полимеризации ТГМ-3.

Уменьшение характеристического размера рассеивающих центров в первые 8–10 мин реакции на участке  $a-b$  (рис. 2) вероятнее всего связано с присутствием в исходной системе фоновых рассеивателей достаточно большого размера (форполимер, ассоциаты олигомера, пыль и т. д.). В этом случае возникновение и рост большого числа мелких рассеивающих центров неизбежно приведет к уменьшению среднего размера рассеивающих элементов. Эти растущие рассеивающие центры наиболее достоверно можно отождествить с макромолекулярными клубками, образующимися вследствие внутрицепной или межцепной агрегации и спшивки достаточно длинных и гибких первичных полимерных цепей. Длина первичных полимерных цепей ТГМ-3 в принятых экспериментальных условиях ( $w_i = 3 \cdot 10^{-6}$  моль/л·с,  $[M_0] = 7,5$  моль/л,  $k_p = 1-2 \cdot 10^2$  л/моль·с,  $k_t = 4-8 \times 10^5$  л/моль·с при  $25^\circ$  [6] составляет  $10^4-10^5$  звеньев. Возникновение та-

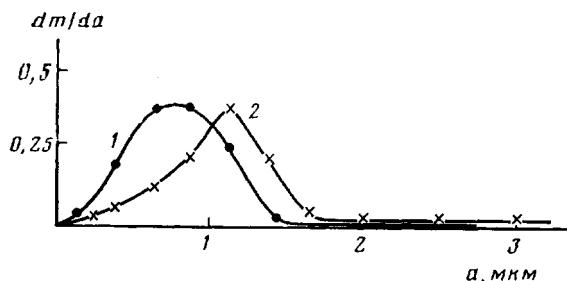


Рис. 4. Дифференциальные кривые распределения рассеивающих центров по размерам для глубин превращения 20 (1) и 70% (2)

ких слабосшитых полимерных клубков объясняет также слабый рост интенсивности рассеяния на участке  $a - b$  (рис. 1), который по порядку величины соответствует рассеянию истинного разбавленного раствора полимера в мономере (олигомере) [11, 12].

Число первичных полимерных цепей  $N$ -изолированных макромолекулярных клубков, изменяется в реакционной системе по закону

$$N = 0,5w_i t - k_p^2 \frac{M_0 w_i}{k_t} t^2,$$

где  $w_i$ ,  $k_p$ ,  $k_t$  и  $M_0$  — соответственно скорость инициирования, константы скорости роста и обрыва цепи и концентрация двойных связей.

Уравнению (2) соответствует кривая с максимумом при  $N_m = w_i k_t / 4 M_0 k_p^2$ , отвечающая росту и последующему уменьшению числа изолированных полимерных клубков. Через промежуток времени  $t = t_{kp}$   $N_{kp}$  становится равным единице. По физическому смыслу  $t_{kp}$  — время до начала гелеобразования, а  $N_{kp} = 1$  отвечает состоянию, когда в системе уже нет изолированных полимерных клубков, а все они оказываются связанными пространственной полимерной сеткой в единый макрогель. Оценка по уравнению (2) при указанных выше значениях  $M_0$ ,  $w_i$ ,  $k_p$  и  $k_t$  приводит к  $t_{kp} \leq 20$  с при  $\gamma_{kp} \leq \leq 0,1\%$ . Однако по данным светорассеяния реакционная система остается гомогенной еще  $\sim 500$ – $600$  с до  $\gamma \approx 6$ – $8\%$ , чему отвечает первый минимум на кривой  $\langle a \rangle = f(t)$  (рис. 3).

Следующий период характеризуется резким ростом размеров рассеивающих центров (рис. 2, участок  $b - c$ ) и увеличением интенсивности рассеяния (рис. 1, участок  $b - e$ ). Эти явления можно трактовать следующим образом. В полимерных клубках, связанных проходными цепями, скорость полимеризации  $w$  превышает среднеобъемную из-за консистентной стабилизации радикалов-носителей цепи с соответствующими падением величины константы скорости обрыва цепи  $k_t$  и ростом  $w$  [6, с. 161]. В свою очередь развитие локального гель-эффекта должно привести к резкой дифференциации материала клубков по густоте сшивки и плотности. В наиболее плотных (густосетчатых) объемах клубков процессы локального стеклования и локального отделения олигомера (синерезис) формируют зародыши новой твердой полимерной фазы — плотно сшитые ядра клубков (зерен). Отметим, что эти же процессы должны привести к торможению и полной остановке полимеризации в ядрах. Синерезис как причина остановки реакции должен предпочтительнее реализоваться при высоких температурах, а стеклование — при значительно более низких.

Дифференциация материала полимерных зерен на ядро — твердую густосетчатую частицу с предельной для данных условий глубиной превращения, и оболочку — редкосетчатый гель, набухший в олигомере, ведет к локализации полимеризационного процесса именно в оболочке. Эти представления недавно получили кинетическое подтверждение [13]. Вполне достоверно, что в массовом образовании и разрастании ядер полимерных зерен и состоит причина развития крупномасштабных флуктуаций поляризуемости в системе с резким ростом средней величины рассеивающих центров и интенсивности светорассеяния преимущественно при малых уг-

лах наблюдения (рис. 1 и 2, участок б–в). Примечательно, что только с этого периода реакционная система по данным светорассеяния в диапазоне  $10^{-2}$ – $10$  мкм становится микрогетерогенной.

Следующий, кажущийся парадоксальным период резкого падения размеров рассеивающих центров и убыли интенсивности светорассеяния (рис. 1 и 2, участок в–г) может быть интерпретирован как период изменения природы рассеивающих центров. Когда общий объем полимерных зерен достигает приблизительно половины объема реакционной системы, средний размер флуктуаций поляризуемости становится максимальным. В этом случае основными рассеивателями становятся флуктуации плотности жидкого олигомера, а не твердого сетчатого полимера. В то же время объем олигомера непрерывно сокращается вследствие полимеризационного увеличения объема зерен. С завершением полимеризации (рис. 3) кривые среднего регистрируемого размера также выходят на плато (рис. 2).

Полимеризационный рост зерен приводит на определенной глубине превращения к их соприкосновению друг с другом и срастанию в местах стыковки. Этот процесс, обозначаемый как стадия монолитизации, идентифицирован по резкому изменению физико-механических свойств полимерного тела [14]. Олигомер локализуется в дискретных объемах межзернового пространства. Наблюдаемый некоторый рост средних размеров рассеивающих центров можно объяснить микросинерезисом в межзерновом пространстве олигомера, инициатора и примесей растворителя [1, с. 92].

Была проведена статистическая обработка результатов измерения размеров рассеивающих центров методом ультрамикроскопии. На рис. 4 представлены дифференциальные кривые массового распределения рассеивающих центров по размерам для глубин превращения  $\sim 20$  и  $\sim 70\%$  (соответственно кривые 1 и 2). Как видно, с увеличением глубины превращения наивероятнейший размер рассеивающих центров увеличивается с  $\sim 0,7$ – $0,8$  до  $\sim 1,1$  мкм. Эти данные хорошо согласуются с оценками, установленными методом светорассеяния (рис. 2).

Отмечено, что начальная концентрация рассеивающих центров, обусловленная наличием фоновых рассеивателей в исходной системе (ассоциаты мономера, фортополимер, пыль и т. д.), соответствует  $(2\text{--}3)\cdot 10^6$  частиц в  $1\text{ см}^3$ , а их средний размер не более 0,1 мкм. При  $\gamma \sim 20\%$  концентрация рассеивающих центров увеличивается более чем на порядок с одновременным увеличением наивероятнейшего размера до 0,7 мкм. В ходе дальнейшего процесса концентрация рассеивающих центров чрезвычайно сильно увеличивается. При больших глубинах появляются единичные крупные агрегаты из мелких рассеивающих центров. Отмечена также поверхность неоднородность этих крупных образований, что хорошо согласуется с представлениями о стадии монолитизации на больших глубинах превращения [14]. Из данных рис. 4 видно также, что растущие микрогетерогенные частицы обладают большой полидисперсностью.

Таким образом, изменение интенсивности светорассеяния и средних размеров рассеивающих центров в процессе трехмерной полимеризации ТГМ-3 наиболее достоверно может быть отнесено к следующей эволюции структуры реакционной среды: олигомер  $\rightarrow$  раствор полимера в олигомере  $\rightarrow$  гель с полимерными клубками в узлах пространственной сетки  $\rightarrow$  гель с гетерогенными полимерными зернами в узлах той же сетки  $\rightarrow$  микрогетерогенное полимерное тело. При этом реакционная среда становится микрогетерогенной не с момента гелеобразования, а лишь в период массовой дифференциации материала полимерных клубков на твердые густосетчатые ядра и редкосетчатые оболочки.

Можно полагать, что пространственно-сетчатые полимеры других непредельных соединений также имеют микрогетерогенную структуру. Эволюция структуры реакционной среды этих соединений в процессе трехмерной радикальной полимеризации вероятнее всего проходит те же этапы, которые установлены для полимеризации ОЭА.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Берлин А. А., Королев Г. В., Кефели Т. Я., Сивергин Ю. М. Акриловые олигомеры и материалы на их основе. М.: Химия, 1984. 232 с.
2. Королев Г. В. В кн.: Докл. I Всесоюз. конф. по химии и физикохимии полимеризационных олигомеров. Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1977, т. 1, с. 144.
3. Голиков И. В., Березин М. П., Могилевич М. М., Королев Г. В., Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 8, с. 1824.
4. Лагунов В. М. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Дзержинск: НИИ химии и технологии полимеров, 1982.
5. Рощупкин В. П., Озерковский Б. В., Калмыков Ю. В., Королев Г. В. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 4, с. 699.
6. Берлин А. А., Кефели Т. Я., Королев Г. В. Полиэфиракрилаты. М.: Наука, 1967. 372 с.
7. Nouwen-Weyl. Methoden der organischen Chemie, 1955, B. 3, S. 188.
8. Теорогов Н. Н. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1967.
9. Debye P., Bueche A. M. J. Appl. Phys., 1949, № 6, p. 518.
10. Gallacher L., Bettelheim F. A. J. Polymer Sci., 1962, v. 58, № 4, p. 697.
11. Бельговский И. М., Пахомова Л. К., Ениколопян Н. С. В кн.: Карбоцепные высокомолекулярные соединения. М.: Изд-во АН СССР, 1963, с. 92.
12. Бельговский И. М., Ениколопян Н. С. Высокомолек. соед., 1965, т. 7, № 12, с. 2033.
13. Васильев Д. К., Голиков И. В., Могилевич М. М., Королев Г. В. Высокомолек. соед. А, 1986, т. 28, № 12, с.
14. Березин М. П., Королев Г. В. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 8, с. 1872.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
1.VII.1985

Ярославский политехнический  
институт

## LIGHT SCATTERING STUDY OF FORMATION OF MICROHETEROGENEOUS STRUCTURE OF NETWORK POLYMERS ON THE BASIS OF OLIGOESTER—ACRYLATES

Volkova M. V., Bel'govskii I. M., Golikov I. V., Semyannikov V. A.,  
Mogilevich M. M., Indeikin Ye. A.

### Summary

The formation of the microheterogeneous structure in narrow-meshed network polymers on the basis of oligoesteracrylates has been studied by light scattering method. The data obtained for radical polymerization of THM-3 permit to assume the following transformations of the structure of the reactive medium: oligomer→solution of the polymer in the oligomer→gel with polymer coils in the lattice sites→gel with heterogeneous polymer grains in the same lattice sites→microheterogeneous polymer solid.