

УДК 541(127+64):539.2

**СТРУКТУРНЫЕ И КИНЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
ДИМЕТАКРИЛАТА ТРИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ, АДСОРБИРОВАННОГО
НА ПОЛИМЕРНЫХ ЧАСТИЦАХ**

Буданов Н. А., Байдин И. С., Шапиро Ю. Е., Голиков И. В.,
Индейкин Е. А.

Изучены особенности адсорбции диметакрилата триэтиленгликоля зернами полимера на его основе, а также влияние адсорбционного взаимодействия на реакционную способность в радикальной полимеризации. Измерены времена спин-решеточной релаксации T_1 ядер ^{13}C и ^1H адсорбированного олигомера. Зависимость T_1 от содержания полимерных зерен в образце имеет экстремальный характер с минимумом при 25–30 об. % полимера. Установлена симметричность изменения величин отношения констант скоростей роста и обрыва цепи и времен T_1 от содержания полимерных зерен в образце. Предложена модель адсорбционного взаимодействия диметакрилата триэтиленгликоля с зернами собственного полимера.

Микрогетерогенная модель процесса полимеризации ОЭА предполагает, что начиная с малых глубин превращения, происходит обособление полимерной микрофазы — выделение стеклообразного, «мертвого» с химической точки зрения полимера [1]. В то же время полимерная микрофаза, являющаяся совокупностью микрочастиц — зерен полимера, существенно влияет на свойства полимеризующейся системы. Согласно той же модели, полимеризационный процесс почти нацело локализуется на периферийных участках зерен.

Формирующийся ОЭА — полимер может быть рассмотрен, как наполненная композиция с полимерными микрочастицами, на которых может происходить адсорбция олигомера. Вследствие влияния поля поверхностных сил свойства олигомера, находящегося в адсорбционном слое, отличаются от его свойств в объеме [2].

Цель настоящей работы — изучение особенностей адсорбционного взаимодействия олигомера и полимерной микрофазы и их влияния на реакционную способность метакрильных групп олигомера в радикальной полимеризации.

Исследование проводили на модельной системе диметакрилат триэтиленгликоля (ТГМ-3), нанесенный на частицы (зерна) порошкообразного полимера на основе ТГМ-3. Отличие такой модели от реального полимерного блока заключается в следующем: в отсутствии сращивания полимерных зерен между собой; в том, что толщина периферийного, набухшего в олигомере слоя, по-видимому, ничтожно мала, что является одним из крайних случаев в трактовке модели микрогетерогенности; и наконец в том, что размер частиц порошка постоянен и, возможно, не соответствует размеру зерен при блочной полимеризации. Указанные отличия позволяют выделить и изучить явление адсорбционного взаимодействия олигомера и полимера.

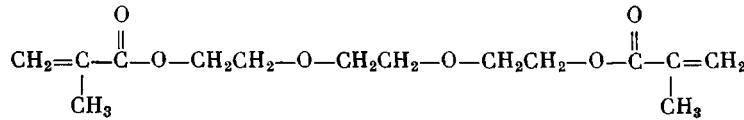
Порошкообразный полимер ТГМ-3 синтезировали по методике [3]. Методом электронной микроскопии частицы порошка ($0,7$ – 1 мкм) отождествлены с агрегатами полимерных глобул (размер первичных частиц $0,06$ мкм). Олигомер ТГМ-3 очищали по методике [4]. Контроль чистоты проводили по кинетическим кривым полимеризации. Композицию, состоящую из ТГМ-3, стабилизированного $2,2',6,6'$ -тетраметилпиперидин-4-оксилом, и полимерного порошка (20, 30 и 50 об. %), приготавливали тщательным растиранием в ступке.

Методом ЯМР на ядрах ^1H и ^{13}C определяли характеристики фрагментарной подвижности адсорбированного олигомера. Параллельно методом микрокалориметрии изучали кинетику радикально-ионизированной полимеризации ТГМ-3 на полимерном носителе. Реакционную способность адсорбированного олигомера определяли как отношение констант скоростей реакций роста и обрыва цепи — k_p/k_o при нулевой конверсии ($\Gamma \rightarrow 0$) [4].

Спектры ЯМР ^1H , а также ^{13}C с широкополосной шумовой развязкой от протонов (ширина полосы 0,9 кГц) получены в режиме фурье-преобразования на спектрометре «Tesla BS-567A» при рабочих частотах 100 и 25, 142 МГц. При записи спектров на ядрах ^1H ширина импульса составляла 9 мкс, время прослушивания отклика 1,069 с, при однократном сканировании. При записи спектров на ядрах ^{13}C ширина импульса составляла 8 мкс, время прослушивания отклика 1,069 с, число сканирований варьировали от 10 до 400 в зависимости от содержания олигомера в образце. Стабилизацию в спектрах ТГМ-3 на полимерных зернах проводили на ядрах дейтерия D_2O (99,9% обогащения дейтерием). Поскольку образцы представляли собой порошки, D_2O помещали в коаксиально расположенный капилляр. Стабилизацию в спектрах 40%-ных (по массе) растворов ТГМ-3 в CDCl_3 (99,7% обогащения дейтерием) реализовали на ядрах дейтерия растворителя.

Времена спин-решеточной релаксации T_1 ядер ^1H и ^{13}C олигомера ТГМ-3 на полимерных зернах измеряли методом инверсии с последующим восстановлением [5], используя импульсную последовательность $180^\circ - \tau - 90^\circ - T$. Величину τ варьировали от T до 0,1 с, а T выбирали более $5T_1$ для полной релаксации ядер. Относительная погрешность измерения T_1 не превышала 5% на ядрах ^{13}C и 10% на ядрах ^1H .

На рис. 1 показаны спектры ЯМР ^{13}C ТГМ-3, адсорбированного на полимерными зернами (30 об.-% полимера) после частичной релаксации в процессе измерения T_1 методом инверсии — восстановления. На спектрах указаны значения τ и отнесение сигналов, выполненное на основании литературных данных [6]. Как видно из рис. 1, а также из табл. 1, ТГМ-3 на твердом носителе имеет резко уменьшенное значение T_1 для всех ядер углерода, что можно объяснить увеличением корреляционного времени τ_c переориентации молекул ТГМ-3 [5]. Однако для ядер различных молекулярных фрагментов ТГМ-3 изменения T_1 неодинаковы. Отношение значений T_1 для ядер ^{13}C олигомера на полимерном носителе (например при 30 об.% зерен) к величине T_1 олигомера в растворе возрастают в ряду фрагментов молекулы олигомера



следующим образом: $\text{C}=$, $\text{C}=\text{O}$, $=\text{CH}_2$, CH_3 , $\text{CH}_2\text{OC}=\text{O}$, $\text{OCH}_2-\text{CH}_2\text{O}$, $\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OC}=\text{O}$ от 0,12 до 0,36.

Такой характер изменений сохраняется для всех образцов ТГМ-3 на полимерных зернах и для всех ядер ^{13}C .

В табл. 1 приведены рассчитанные по известным уравнениям [5] значения τ_c в предположении, что основной вклад в механизм релаксации ядер ^{13}C всех фрагментов, кроме карбонила, дает диполь-дипольное взаим-

Таблица 1

Значения времен спин-решеточной релаксации T_1 и корреляционных времен молекулярной переориентации τ_c ядер ^{13}C различных молекулярных фрагментов ТГМ-3 в растворе и на полимерном носителе при 40°

Фрагменты	ТГМ-3 в растворе в CDCl_3	T_1 , с			$\tau_c \cdot 10^{12}$, с	
		содержание полимерных зерен, об.-%			ТГМ-3 в растворе в CDCl_3	ТГМ-3 на полимерных зернах (30 об.-%)
		20	30	50		
$\text{C}=\text{O}$	19,2	4,60	3,70	7,10	1,5	7,6
$\text{C}=$	27,3	5,10	3,40	5,00	1,0	8,3
$=\text{CH}_2$	1,7	0,55	0,48	0,56	—	30,0
$\text{CH}_2\text{OC}=\text{O}$	1,6	0,69	0,50	0,69	8,9	28,0
$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}=\text{O}$	1,4	0,65	0,50	0,64	10,0	28,0
$\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$	1,6	0,60	0,48	0,54	8,9	30,0
CH_3	6,6	2,30	1,60	3,00	1,4	5,7

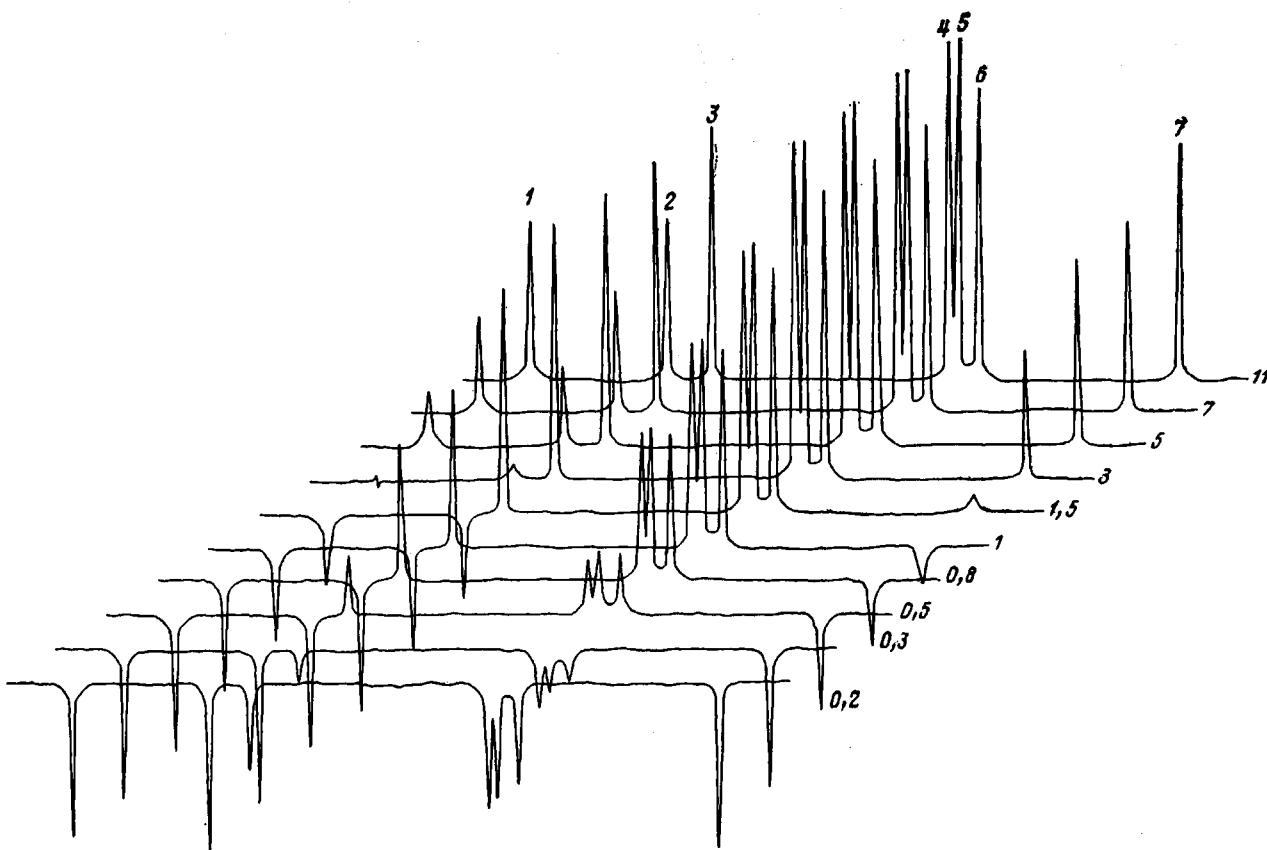


Рис. 1. Инверсия – восстановление в спектре ЯМР ^{13}C ТГМ-3, содержащего 30 об.% полимерных зерен при 40° . Отнесение сигналов: 1 – $\text{C}=\text{O}$; 2 – $\text{C}=\text{}$; 3 – $=\text{CH}_2$; 4 – $\text{CH}_2\text{OC}=\text{O}$; 5 – $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}=\text{O}$; 6 – $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$; 7 – CH_3

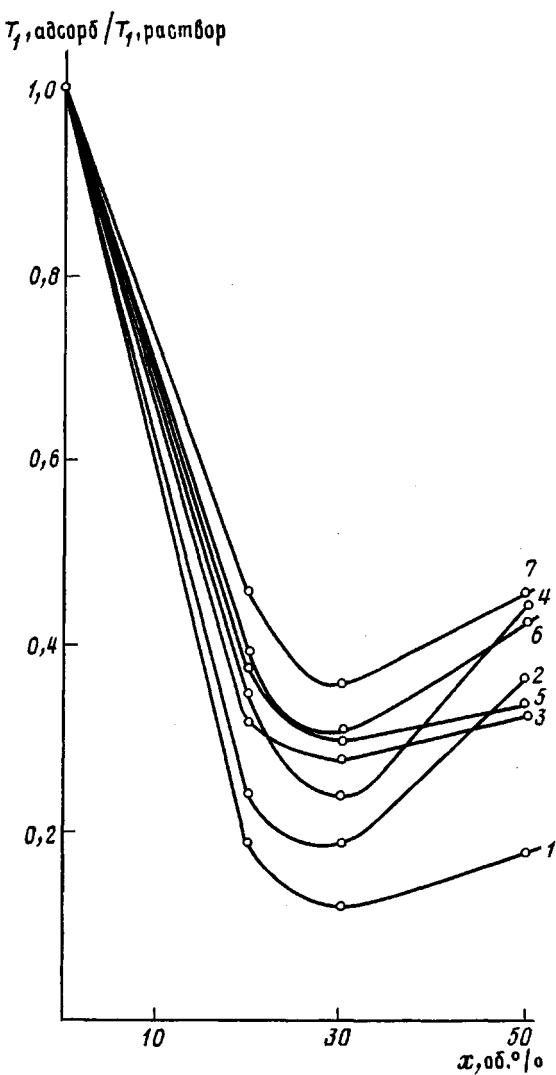


Рис. 2. Зависимости отношений T_1 олигомера на полимерном носителе и в растворе от содержания полимерных зерен в образце x при 40° . Отнесение сигналов: 1 – $C=$; 2 – $C=O$; 3 – $=CH_2$; 4 – CH_3 ; 5 – OCH_2CH_2O ; 6 – $CH_2OC=O$; 7 – $CH_2CH_2OC=O$

модействие. Ядро ^{13}C в карбонильной группе релаксирует преимущественно по квадрупольному механизму. Значения τ_c в растворе ТГМ-3 в $CDCl_3$, соответствуют $1 \cdot 10^{-12}$ – $1 \cdot 10^{-11}$ с, при адсорбции ТГМ-3 на твердых полимерных зернах значения τ_c увеличиваются селективно для различных ядер ^{13}C до $6 \cdot 10^{-12}$ – $3 \cdot 10^{-11}$ с.

Селективность изменения времен спин-решеточной релаксации ядер ^{13}C вдоль цепи олигомера ТГМ-3 в направлении от метакрилатных концов к середине молекулы указывает на разную фрагментарную подвижность цепи олигомера [7], вызванную его адсорбией на полимере. При этом чем меньше соотношение T_1 олигомера на полимерных зернах и T_1 олигомера в растворе, тем более заторможена фрагментарная подвижность группы, в которую входит наблюдаемое ядро (рис. 2). Таким образом, можно заключить, что метакрилатные фрагменты ТГМ-3 координированы на поверхности полимерных зерен.

Можно предположить, что модель подобной координации аналогична предположенным нами ранее асимметричным ассоциатам в чистых алкилметакриатах и олигомере МГФ-9 [8], в которых взаимодействие внутри ассоциатов осуществляется за счет карбонильных групп, а межассоциативное – периферийными группами $=CH_2$. Подобные взаимодействия

обуславливают и адсорбцию на поверхности полимерных зерен молекул олигомера ТГМ-3 в виде ассоциатов.

Зависимость соотношений величин T_1 олигомера на полимерном носителе и в растворе имеет четко выраженный минимум при 25–30 об.% полимера (рис. 2). Аналогичная экстремальная зависимость с минимумом молекулярной подвижности, обнаруженная при адсорбции эпоксидной смолы, описана в работе [2].

Представление об агрегативной адсорбции позволяет непротиворечиво объяснить экстремальный характер зависимости молекулярной подвижности от содержания полимера в образце. Подвижность адсорбированного олигомера может определяться в основном двумя причинами. Первая — обеднение конформационного набора молекулы вблизи поверхности адсорбента [2], вторая — изменение интенсивности взаимодействия внутри ассоциатов. Действие первой причины, очевидно, пропорционально поверхности взаимодействия сорбат — адсорбент. Интенсивность внутриассоциативного взаимодействия, по-видимому, может изменяться немонотонно и будет определяться стабильностью ассоциатов. На примере адсорбции ТГМ-3 полимерными зернами действие этих двух причин иллюстрируется следующим образом (табл. 1, рис. 2). Наиболее сильно изменяется величина T_1 для групп $-\overset{|}{\text{C}}=\overset{|}{\text{O}}$ и $-\overset{|}{\text{C}}=\overset{|}{\text{C}}-$. Величины T_1 группы $=\overset{|}{\text{CH}_2}$, ответственной за межассоциативное взаимодействие (и адсорбцию), а также T_1 ядер олигомерного блока при введении полимерной микрофазы изменяются меньше и слабо зависят от ее количества. Это свидетельствует о том, что взаимодействие олигомера с полимерными зернами сильно влияет на внутриассоциативное взаимодействие. Физическое взаимодействие на границе полимер — олигомер выражено слабее.

Анализ зависимости фрагментарной подвижности молекул ТГМ-3 от содержания полимерных зерен позволяет сделать некоторые предположения о строении граничного слоя олигомера. Если объемное содержание полимерных частиц невелико (менее 20%), основной вклад в измеряемое значение T_1 дает свободный олигомер, подвижность которого выше. При содержании полимерных зерен 20–30 об.% практически весь олигомер оказывается заключенным в пределы граничного слоя. При этом, очевидно, достигается наиболее плотная упаковка граничного слоя, способствующая стабилизации молекулярных ассоциатов. Это проявляется в максимальном торможении фрагментарной подвижности, особенно сильно выраженном для групп, ответственных за внутриассоциативное взаимодействие. Дальнейшее увеличение содержания полимерных зерен (более 30 об.%) уменьшает заполнение адсорбционного слоя. При этом агрегированность зерен полимера и способность олигомера к ассоциации благоприятствуют формированию микрокапель ТГМ-3 между полимерными зернами. Неполное покрытие поверхности микрочастиц создает условия для двумерной подвижности адсорбированных молекул, обеспечивающей межассоциативный обмен. Интенсивность внутриассоциативного взаимодействия, таким образом, уменьшается.

Наличие эффекта снижения подвижности адсорбированных молекул ТГМ-3 при увеличении содержания полимерной микрофазы, подтверждено измерением времен спин-решеточной релаксации ядер ^1H . На рис. 3 показан спектр ЯМР ^1H ТГМ-3, адсорбированного полимерными зернами (30 об.%) после частичной релаксации, при измерении значений T_1 , методом инверсии — восстановления. Отнесение сигналов выполнено на основании данных спектроскопии ЯМР ^1H олигомера МГФ-9 [8]. В спектрах ЯМР ^1H адсорбированного ТГМ-3 отсутствует высокое разрешение сигналов. Это обусловлено более заметным вкладом диполь-дипольного взаимодействия, чем для ядер ^{13}C как из-за расположения протонов на периферии молекулы, так и ввиду большей величины их магнитного момента. Поэтому значение T_1 измеряли по релаксации центральной компоненты группы сигналов от олигомерного блока ТГМ-3.

В табл. 2 представлены результаты измерений значений T_1 для ядер ^1H ТГМ-3 при 30 и 80°. Повышение температуры образца ведет к увели-

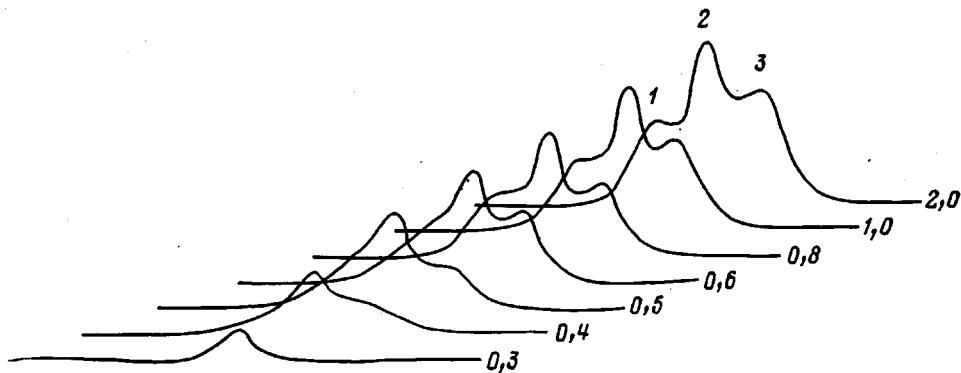


Рис. 3

Рис. 3. Инверсия — восстановление в спектре ЯМР ^1H ТГМ-3, содержащего 30 об.% полимерных зерен при 30° . Отнесение сигналов: 1 — $=\text{CH}_2$; 2 — CH_2- ; 3 — CH_3

Рис. 4. Зависимость отношения констант скоростей роста и обрыва цепи при глубине полимеризации $\Gamma \rightarrow 0$ от содержания полимерных зерен в образце x

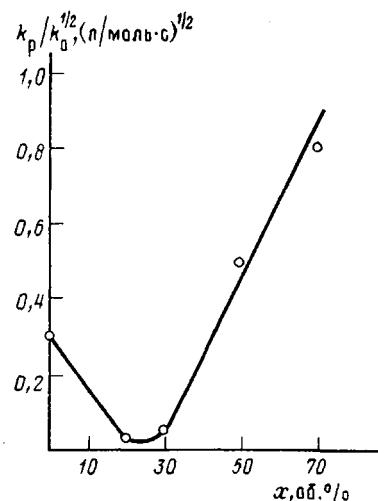


Рис. 4

чению T_1 из-за роста фрагментарной подвижности цепи олигомера. Однако следует отметить, что в то время как повышение температуры раствора ТГМ-3 в CDCl_3 от 30 до 80° вызывает увеличение значения T_1 протонов олигомера в $2,5$ — $3,5$ раза, значение T_1 адсорбированного ТГМ-3 вырастает с температурой только в $1,4$ раза (для 30 об.% полимера). Следовательно, энергия адсорбции выше конформационной энергии ротамеров по всем связям олигомера.

Таблица 2

Значение времен спин-решеточной релаксации T_1 ядер ^1H различных молекулярных фрагментов ТГМ-3 в растворе и на полимерном носителе

Фрагменты	Времена T_1 , с				
	ТГМ-3 в растворе		ТГМ-3 на полимерных зернах		
	30°	80°	30 об. %	50 об. %	
$=\text{CH}_2$ (<i>цис</i>)	0,43	1,1	—	—	—
$=\text{CH}_2$ (<i>транс</i>)	0,53	1,3	— *	— *	— *
$\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$	0,46	1,7	—	—	—
CH_2OCO	0,41	1,2	0,40	0,56	1,2
CH_3	0,67	2,0	—	—	—

* Среднее значение T_1 всей группы центральных и наложенных сигналов ЯМР ^1H .

Увеличение содержания микрочастиц полимера в образце от 30 до 50% втрое повышает величину T_1 протонов олигомера, что качественно совпадает с результатами измерения времен спин-решеточной релаксации ядер ^{13}C .

Проведенное исследование изменения молекулярной подвижности в результате адсорбции ТГМ-3 на твердых полимерных зернах, а также предлагаемая модель адсорбции хорошо согласуется с результатами исследования кинетики полимеризации ТГМ-3 на полимерном носителе. На рис. 4 приведена зависимость реакционной способности адсорбированного ТГМ-3 от содержания частиц полимера ТГМ-3. Адсорбция олигомера на полимерных зернах существенно влияет на его реакционную способность при радикально-инициированной полимеризации. Это влияние целиком определяется изменением подвижности адсорбированных молекул и наглядно иллюстрируется качественным совпадением зависимостей фрагментарной подвижности и реакционной способности ТГМ-3 от содержания полимерного носителя (ср. рис. 2 и 4). Минимальная реакционная способность наблюдается тогда, когда формируется максимально плотноупакованный адсорбционный слой.

В данном случае, по-видимому, увеличение времен τ_c оказывается достаточным для перехода элементарных реакций роста и обрыва цепи в диффузионную область. Можно предположить, что близкими величинами τ_c характеризуется олигомер, заключенный в пределах граничного слоя, при содержании полимерных зерен менее 20 об.%. Следовательно, в таком случае в исследуемой системе существуют реакционные зоны двух типов: в первом (свободный олигомер) реакции роста и обрыва цепи, вероятно, находятся в кинетической области, во втором (олигомер граничного слоя) обе эти реакции диффузионно лимитированы. Снижение эффективной реакционной способности ТГМ-3 при увеличении содержания полимерных зерен реализуется через увеличение доли олигомера граничного слоя.

Как отмечалось выше, при содержании зерен полимера более 30 об.% происходит перестройка структуры граничного слоя, сопровождающаяся некоторым повышением фрагментарной подвижности молекул олигомера. Возможно, такое размораживание подвижности оказывается достаточным для выхода реакции роста цепи из-под диффузионного контроля. Это проявляется в значительном, в 20 раз (для содержания полимерных зерен 70 об.%) повышении реакционной способности по сравнению с минимальной, и в 2,7 раза по сравнению с реакционной способностью свободного олигомера ТГМ-3.

ЛИТЕРАТУРА

1. Берлин А. А., Королев Г. В., Кефели Т. Я., Сивергин Ю. М. Акриловые олигомеры и материалы на их основе. М., 1983. 232 с.
2. Липатов Ю. С. Межфазные явления в полимерах. Киев, 1980. С. 260.
3. Байдин И. С., Голиков И. В. Черкассы, 1986. 9 с. — Деп. в ОНИИТЭХим. 26.02.86, № 312-XII.
4. Берлин А. А., Кефели Т. Я., Королев Г. В. Полиэфиракрилаты. М., 1967. С. 54.
5. Фаррар Т., Беккер Э. Импульсная и фурье-спектроскопия ЯМР. М., 1973. С. 43. 86.
6. Wehrli F. W., Wirtlin T. // Interpretation of ^{13}C NMR Spektra. N. Y.; L., 1976. Р. 188.
7. Леви Т., Нельсон Т. Руководство по ЯМР ^{13}C для химиков органиков. М., 1975. С. 230.
8. Смирнов Б. Р., Голиков И. В., Королев Г. В., Шапиро Ю. Е., Шутова И. В., Сухов В. Д. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 4. С. 735.

Ярославский политехнический
институт

Поступила в редакцию
4.III.1987