

УДК 541.64:539.2

## ЭВОЛЮЦИЯ СТРУКТУРЫ РЕАКЦИОННОЙ СРЕДЫ В ПРОЦЕССЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ДИМЕТАКРИЛАТТРИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ В РАСТВОРАХ

© 1994 г. Д. К. Васильев, И. В. Голиков, М. М. Могилевич, И. М. Бельговский

Ярославский политехнический институт  
150053 Ярославль, Московский пр., 88

Поступила в редакцию 16.06.93 г.

Методом светорассеяния изучена эволюция структуры реакционной среды при полимеризации диметакрилаттриэтиленгликоля в растворах в диметилформамиде, ацетонитриле и бензole. Установлено, что процесс протекает в начале гомогенно, а с момента образования полимерных зерен – микрогетерогенно, приводя (в зависимости от содержания растворителя и его термодинамического качества) к образованию твердого полимерного тела, полимерного геля или дисперсии полимерных частиц в растворителях.

Метод светорассеяния был успешно применен ранее для изучения структурообразования при полимеризации олигоэфиракрилатов (ОЭА) в блоке [1 - 3]. В настоящей работе приведены результаты исследования формирования структуры сетчатых полимеров при полимеризации ОЭА в среде различных растворителей.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследование проводили методом светорассеяния на примере полимеризации диметакрилаттриэтиленгликоля (ТГМ-3). Этот метод дает возможность изучать эволюцию структуры реакционной среды на всем протяжении полимеризационного превращения [2]. О структурообразовании судили по изменению относительной интенсивности светорассеяния  $R$  по ходу роста глубины превращения  $\Gamma$ . Регистрацию  $R$  осуществляли на установке [1]. Полимеризацию ТГМ-3 с инициатором ДАК при 313 К проводили в растворах в бензole, ДМФА и ацетонитриле – растворителей, различающихся термодинамическим сродством к полимеру ТГМ-3 [4]. Содержание растворителей в растворах составляло 30, 60 и 90 об. %. Способ очистки и характеристики ТГМ-3, инициатора ДАК и растворителей соответствовали описанным ранее [1, 5].

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Динамика изменения относительной интенсивности светорассеяния при полимеризации ТГМ-3 в растворителях приведена на рисунке. Видно, что для зависимости  $R = f(\Gamma)$  характерны следующие три периода изменения интенсивности светорассеяния. Первый период, в начале полимеризации, отмечен небольшим увеличени-

ем  $R$  с возрастанием глубины превращения. Второй характеризуется резким увеличением интенсивности светорассеяния вплоть до  $R_{max}$ . На третьем этапе после достижения максимального значения интенсивность рассеяния падает. Указанные периоды характерны также для изменения интенсивности светорассеяния при полимеризации ТГМ-3 в блоке [1, 2]. Однако имеются специфические особенности изменения  $R$  при полимеризации ОЭА в растворах по сравнению с полимеризацией в блоке.

Следует отметить существенное увеличение продолжительности первого периода слабого роста  $R$  и увеличение глубины превращения, при которой начинается резкое возрастание  $R$ . Так, если при полимеризации в блоке резкое возрастание интенсивности светорассеяния наступает на глубине превращения  $\Gamma = 8 - 10\%$ , то в растворителях – в диапазоне  $20 \leq \Gamma \leq 45\%$ . Другая особенность состоит в том, что скорость падения величины  $R$  убывает по мере уменьшения исходного содержания олигомера в растворе. В пределе при полимеризации ТГМ-3 в разбавленных растворах ДМФА падение величины  $R$  не отмечается вовсе (рис. а, кривая 3).

Трактование обнаруженных закономерностей изменения интенсивности светорассеяния состоит в следующем. Небольшой рост  $R$  в первом периоде отвечает протеканию гомогенной полимеризации. Увеличение продолжительности этого периода по мере разбавления раствора обусловлено тем, что с разбавлением падает концентрация первичных полимерных цепей и образование макрогеля происходит на все больших глубинах превращения.

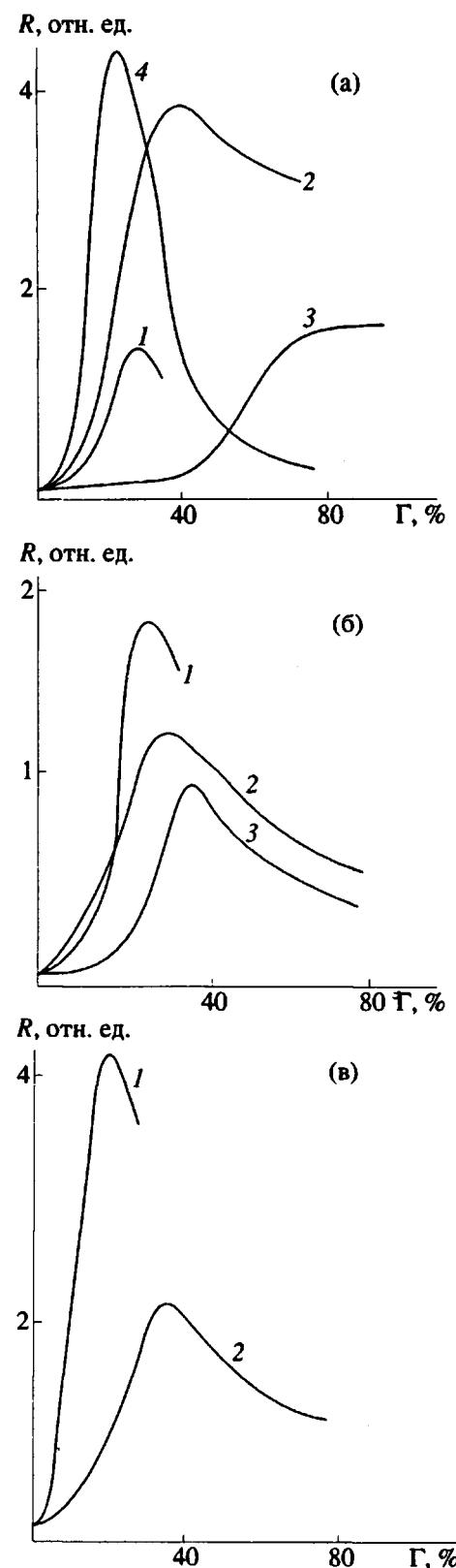
Резкое увеличение интенсивности светорассеяния во втором периоде, вероятнее всего, вызвано дифференциацией полимерных клубков по

густоте сшивки и плотности в результате сопровождающих полимеризацию процессов локального стеклования [2] и микросинерезиса жидкой фазы [6]. Формирующиеся при этом полимерные зерна с густосетчатым ядром и редкосетчатым приповерхностным слоем, а также увеличение их размера в результате полимеризации приводят к развитию крупномасштабных флуктуаций плотности реакционной среды с резким ростом интенсивности светорассеяния. Этот период совпадает с периодом автоускорения полимеризации [4]. Очевидно, что на второй стадии в основном завершается формирование макрогеля с полимерными зернами в узлах пространственной сетки.

В зависимости от термодинамического качества растворителя и его концентрации в растворе в результате полимеризации ТГМ-3 могут образоваться полимерный монолит, полимерный гель или дисперсия полимерных частиц в растворителе. Это свидетельствует о фундаментальных различиях в процессе структурообразования реакционной среды в зависимости от указанных факторов. Рассмотрим эти различия на завершающем третьем этапе с учетом того, что в интервале 293 - 353 К термодинамическое сродство растворителей к полимеру на основе ТГМ-3 убывает в ряду олигомер > бензол = ДМФА > ацетонитрил [4]. Следует также учитывать, что проведение полимеризации в растворах с объемной концентрацией растворителей более 36% должно исключать возможностьстыковки и последующего сращивания полимерных зерен в монолит в отсутствие седиментации и коагуляции полимерных зерен.

Действительно, полимеризация ТГМ-3 в бензоле, ДМФА и ацетонитриле независимо от термодинамического качества среды всегда приводит к формированию полимерного монолита, если концентрация растворителей не превышает 30 об. %. При этом на кривых светорассеяния наблюдается резкое падение величины  $R$  (рисунок) подобно полимеризации в блоке (рис. а, кривая 4). Вероятнее всего, этой ситуации соответствует такое состояние реакционной среды, которое возникает после стыковки и сращивания полимерных зерен с образованием микрогетерогенного полимерного тела. Основными рассеивателями на этой стадии становятся флуктуации плотности раствора олигомера в межзерновых прослойках, суммарный объем которых непрерывно сокращается вследствие полимеризационного роста зерен, с соответствующим падением величины  $R$ .

Преимущественная локализация растворителей в межзерновых прослойках полимерной матрицы ТГМ-3 показана методом парамагнитного зонда [7]. Таким образом, при полимеризации ТГМ-3 в среде растворителей с формированием монолитного полимерного тела наиболее достоверной следует считать следующую эволюцию структуры реакционной среды: раствор



Изменение относительной интенсивности светорассеяния  $R$  при полимеризации ТГМ-3 в растворах в ДМФА (а), ацетонитриле (б) и бензоле (в). Концентрация растворителей 30 (1), 60 (2), 90 (3) и 0 (полимеризация в блоке [1]) (4).  $[ДАК] \times 10^3 = 3.05 (1, 2, 4)$  и  $6.10$  моль/л (3). Температура  $333$  К, угол наблюдения  $\phi = 60^\circ$ .

олигомера → раствор полимера в олигомере и растворителе → гель с полимерными клубками в узлах пространственной сетки → гель с полимерными зернами в узлах той же сетки → микрогетерогенное полимерное тело.

Полимерный гель образуется при полимеризации ТГМ-3 в среде "хороших" растворителей (бензол и ДМФА), концентрация которых в системе превышает 60 об. %. В таких условиях следовало ожидать отсутствия стадиистыковки полимерных зерен и соответственно постоянства интенсивности рассеяния света после достижения  $R_{max}$ . Однако экспериментально эта ситуация реализуется лишь в случае полимеризации ТГМ-3 в растворе с содержанием ДМФА 90 об. % (рис. а, кривая 3). В растворах ТГМ-3, содержащих 60 об. % ДМФА и бензола, отмечен небольшой, значительно меньший, чем при полимеризации олигомера с 30 об. % этих растворителей, но все же заметный спад величины  $R$  после достижения  $R_{max}$  (рис. а, в, кривые 2).

Стадия массовойстыковки сращивания полимерных зерен надежно идентифицируется кинетически по смене режима полимеризации – переходу периода автоускорения в автоторможение [7]. В условиях, исключающихстыковку и сращивание полимерных зерен, полимеризация развивается полностью в режиме автоускорения вплоть до достижения 100%-ной глубины превращения [8]. Отсутствие стадии автоторможения при полимеризации ТГМ-3 с содержанием ДМФА 90 об. % [4] указывает, что в этих условиях эволюция структуры реакционной среды завершается на стадии образования геля с полимерными зернами в узлах пространственной сетки. Стабилизация структуры геля обусловлена, вероятнее всего, структурными особенностями жидкого состояния ДМФА в сочетании с высоким термодинамическим средством ДМФА к образующемуся полимеру. В растворах ТГМ-3, содержащих 60 об. % ДМФА и бензола, полимеризация проходит в условиях, когда все же частично происходитстыковка и сращивание полимерных зерен, что отражается в уменьшении интенсивности светорассеяния после достижения  $R_{max}$  (рис. а, в). Таким образом, при полимеризации ТГМ-3 в среде растворителей с формированием полимерного геля наиболее достоверной можно считать следующую эволюцию структуры реакционной среды: раствор олигомера → раствор полимера в растворителе и олигомере → гель с полимерными клубками в узлах пространственной сетки → гель с полимерными зернами в узлах пространственной сетки.

Полимеризация ТГМ-3 в растворах в "плохом" растворителе (ацетонитриле) с содержанием последнего 60 об. % и выше приводит к образованию дисперсии полимерных частиц в растворите-

ле. Характер изменения кривых светорассеяния при полимеризации ТГМ-3 в таких растворах (рис. б) идентичен рассмотренному ранее для других растворов. Это позволяет интерпретировать первый и второй периоды кривых  $R = f(\Gamma)$  соответственно как периоды гомогенной полимеризации ТГМ-3 в ацетонитриле и образования и роста гетерогенных полимерных зерен. Вследствие низкого термодинамического средства растворителя к полимеру и низкой концентрации олигомера в растворе в ходе полимеризации в реакционной системе не образуется единой пространственной сетки полимерных цепей (макрогеля), стабилизирующей полимерные зерна. Рост размера зерен в ходе полимеризации в средах с низким термодинамическим качеством сопровождается их агрегацией и седиментацией [8]. Поэтому падение интенсивности светорассеяния в данном случае вызвано, вероятнее всего, уменьшением уровня неоднородности в рассеивающем объеме в результате седиментации полимерных частиц. Наиболее достоверной эволюцией структуры реакционной среды в таком случае можно считать следующую: раствор олигомера → раствор полимера (полимерных клубков) в олигомере и растворителе → дисперсия полимерных зерен (агрегатов зерен) в органической среде.

Представленные результаты позволяют подбором типа растворителя и его концентрации получать твердые полимеры, полимерные гели и дисперсии полимерных частиц в органических средах при полимеризации ОЭА в различных растворителях.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Волкова М.В., Бельговский И.М., Голиков И.В., Семянников В.А., Могилевич М.М., Индейкин Е.А. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 3. С. 435.
2. Семянников А.А. Дис. ... канд. хим. наук. Ярославль: Ярославский политехнический ин-т, 1983.
3. Рошупкин В.П., Озерковский Б.В., Калмыков Ю.Б., Королев Г.В. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 4. С. 699.
4. Васильев Д.К., Бельговский И.М., Голиков И.В., Могилевич М.М. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 6. С. 1233.
5. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тунс З. Органические растворители. Физические свойства и методы очистки. М.: Мир, 1965.
6. Васильев Д.К., Бельговский И.М., Голиков И.В., Могилевич М.М. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 9. С. 678.
7. Берлин А.А., Королев Г.В., Кефели Т.Я., Сивергин Ю.М. Акриловые олигомеры и материалы на их основе. М.: Химия, 1983.
8. Васильев Д.К., Голиков И.В., Могилевич М.М. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 8. С. 563.

# Evolution of the Structure of the Reaction Medium During Polymerization of Triethyleneglycol Dimethacrylate in Solution

D. K. Vasil'ev, I. V. Golikov, M. M. Mogilevich, and **I. M. Bel'govskii**

*Yaroslavl Polytechnical Institute, Moskovskii pr. 88, Yaroslavl', 150053 Russia*

**Abstract** – Evolution of the structure of the reaction medium during the polymerization of triethyleneglycol dimethacrylate in DMF, acetonitrile, or benzene solutions was examined using light scattering. It was found that the reaction started as a homogeneous process. As soon as the polymer particles were formed, the process became microheterogeneous, leading (depending on the content of the solvent and its thermodynamic quality) to a solid polymer, a polymer gel, or a dispersion of polymer particles in the solvent.