

УДК 541.64:542.952:539.199

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ И МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ СШИТЫХ ПОЛИФТОРАЛКИЛАКРИЛАТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ЭМУЛЬСИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ¹

© 1997 г. Е. Р. Гасилова, В. А. Шевелев, В. Н. Иванова, М. И. Биценко

Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

Поступила в редакцию 06.05.96 г.
Принята в печать 13.06.96 г.

Методами ядерной магнитной релаксации на ядрах ^1H и ^{19}F исследованы молекулярная подвижность и структура сеток в гребнеобразных полифторалкилакрилатах ПФА- n F, сшитых аллилметакрилатом и отличающихся длиной фторалкильной части – $(\text{CF}_2)_n\text{F}$ бокового радикала ($n = 3, 6$). Показано, что с ростом n в полимерах этого ряда, полученных эмульсионной полимеризацией (ПФА- n F(э)), в отличие от полимеров, полученных радикальной полимеризацией в массе, обнаруживается структурная и динамическая гетерогенность, которая может быть обусловлена ассоциацией или ориентационной упорядоченностью части боковых групп в поверхностном слое латексных частиц, сохраняющейся при их коагуляции. Гетерогенность структуры несшитого ПФА-6F(э) исчезает при высокотемпературном отжиге. В сетчатом ПФА-6F(э) при повышении температуры обнаружен кооперативный переход на зависимости времени спин-спиновой релаксации от температуры, связанный с распадом ассоциативных образований, однако после охлаждения системы упорядоченные структуры восстанавливаются, т.е. сетка обуславливает наличие у системы “памяти” о предшествующем состоянии.

ВВЕДЕНИЕ

В гребнеобразных полифторалкилакрилатах (ПФА) взаимодействие длинноцепных фторсодержащих боковых групп и склонность их к взаимному упорядочению возрастает с увеличением их длины [1–3]. В высших гомологах этого ряда с числом групп $\text{CF}_2, n \geq 8$ это приводит к кристаллизации полимера по боковым цепям. Известно также, что взаимное упорядочение боковых групп в ПФА может создаваться и на границе раздела с водой или воздухом; в частности, эти полимеры способны к образованию пленок Ленгмюра–Блодже [4–6]. Можно ожидать, что условия, способствующие взаимной ориентации боковых групп, существуют и при эмульсионной полимеризации полифторалкил(мет)акрилатов на границе раздела латексных частиц с водой. Так, при исследовании ядерных магнитных релаксационных свойств сшитых ПФА [7] с боковыми $-\text{COOCH}_2(\text{CF}_2)_6\text{H}$ группами, полученных эмульсионной полимеризацией, обнаружена динамическая неоднородность этих групп, которую мы связали с проявлением ассоциации или ориентационного упорядочения. С другой стороны, в сшитых полимерных системах динамическая неоднородность может быть обусловлена не только наличием ассоциативных

структур, которые можно рассматривать в качестве долгоживущих физических узлов, но и неоднородностью структуры ковалентной сетки. В связи с этим необходимо сопоставление релаксационных свойств как сшитых и несшитых полифторалкилакрилата, так и полимеров этого ряда, полученных радикальной полимеризацией в массе, при которой эффект поверхностной ориентации боковых групп сведен к минимуму. Настоящая работа посвящена исследованию возникновения упорядоченности длинноцепных фторсодержащих боковых групп и влияния ее на динамические свойства сетчатых ПФА.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В настоящей работе исследовали ядерные магнитные релаксационные свойства полифторалкилакрилатов ПФА- n F, структурная формула которых $-(\text{CH}_2-\text{CHR})_m-$, где $\text{R} = -\text{COO}-\text{CH}_2-(\text{CF}_2)_n\text{F}$, $n = 3, 6$. Сетчатые ПФА получены сополимеризацией мономера с сивающим агентом аллилметакрилатом (АМА). Синтез полифторалкилакрилатов с помощью эмульсионной полимеризации (ПФА- n F(э)) и радикальной полимеризацией в массе (ПФА- n F(м)) описан в работах [2, 3]. Использованный в настоящей работе метод ядерной магнитной релаксации позволяет охарактеризовать структуру полимерных сеток и исследовать динамику как звеньев основной цепи (по релакса-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 94-03-08233) и фонда INTAS (код проекта 93-2502 ext).

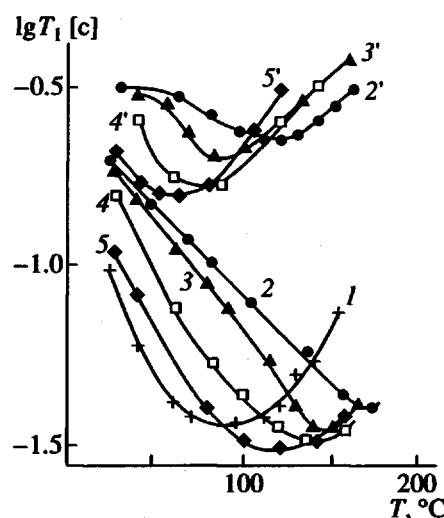


Рис. 1. Температурная зависимость логарифма времени спин-решеточной релаксации ядер ^1H (1–5) и ^{19}F (2'–5') для сшитых ПФА-3F(э) при содержании спивающего агента AMA 0 (1), 1 (5, 5'), 2 (4, 4'), 3 (3, 3') и 5 мас. % (2, 2').

ции протонов), так и боковых групп (по релаксации ядер ^{19}F) [7, 8].

Исследованы ПФА-3F(э) и ПФА-6F(э), содержащие 0, 1, 2, 3 и 5 мас. % AMA, а также ПФА-6F(м), содержащие 1, 2 и 3 мас. % AMA. В дополнение к сетчатым ПФА-3F(э) для изучения влияния способа полимеризации на свойства низших гомологов исследован также ПФА-3F(м), содержащий 2 мас. % AMA.

Релаксацию ядерной намагниченности изучали на релаксометре РРП-1 (частота протонного магнитного резонанса 16 МГц, время парализации приемника 10 мкс, длительность 90° -импульса составляет 2.7 мкс). В стеклообразном состоянии затухание поперечной намагниченности определяли после действия одиночного 90° -импульса, в высокоэластическом состоянии – с помощью последовательности радиочастотных импульсов $90^\circ-t-180^\circ$. Для измерения релаксации продольной намагниченности использовали последовательность импульсов $90^\circ-t-90^\circ$. Исследовали температурные зависимости времен спин-спиновой T_2 и спин-решеточной T_1 релаксации в интервале $-150 \dots +180^\circ\text{C}$.

Температурные зависимости времени T_1 позволяют судить о временах корреляции сегментальной подвижности и их изменении при спивании [9]. Степень спивания (или мольную долю звеньев в узлах сетки) α оценивали согласно работе [10] по величине остаточных ядерных магнитных диполь-дипольных взаимодействий протонов, вклад в которую дают преимущественно

протоны основной цепи $Q^{(m)}$ и которая определяется как

$$Q^{(m)} = (\langle \Delta\omega^2 \rangle / \langle \Delta\omega_0^2 \rangle)^{1/2} = \\ = (11.2 / \langle \Delta\omega_0^2 \rangle)^{1/2} / T_{2n}, \quad (1)$$

где $\langle \Delta\omega^2 \rangle$ – неусредненная анизотропным движением часть второго момента, выраженная далее через время спин-спиновой релаксации в области высокотемпературного плато T_{2n} (при $140\text{--}150^\circ\text{C}$); $\langle \Delta\omega_0^2 \rangle$ – второй момент жесткой решетки (при замороженной подвижности), определяемый в области низких температур (при -150°C). В ПФА-6F(э) для протонов $\langle \Delta\omega_0^2 \rangle = 1.7 \times 10^{10} \text{ c}^{-2}$, для ядер фтора $\langle \Delta\omega_0^2 \rangle = 5.7 \times 10^9 \text{ c}^{-2}$. Параметр $Q^{(m)}$ характеризует также степень внутримолекулярной упорядоченности звеньев в цепи между узлами по отношению к вектору, соединяющему концы цепи (узлы)

$$Q^{(m)} = \langle (3 \cos^2 \gamma_{ik} - 1)/2 \rangle, \quad (2)$$

где γ_{ik} – угол между межъядерным вектором \mathbf{r}_{ik} (считается, что этот вектор ориентирован вдоль звена) и вектором, соединяющим концы отрезка цепи между узлами (стренда). Исходя из полученной в работе [11] зависимости $Q^{(m)}(x)$ для цепи с фиксированными (в среднем) концами, где $x = L/a$ – длина цепи, выраженная числом персистентных длин, определяли степень спивания α по соотношению

$$\alpha = 1/xS \quad (3)$$

(S – число мономерных звеньев в статистическом сегменте Куна). Величины S , рассчитанные согласно аддитивной схеме [12], составляют 15.0 для ПФА-3F и 19.4 для ПФА-6F. Дополнительную информацию об особенностях структуры сеток получали из анализа формы затухания поперечной намагниченности в области высокоэластического состояния. Ее экспоненциальная форма $M(t) = M(0)\exp(-t/T_2)$ ($M(t)$ и $M(0)$ – амплитуды поперечной намагниченности в текущий и в начальный моменты времени) свидетельствует о статистическом распределении размеров ячеек сетки [13]. Отклонение от экспоненциальности (динамическая неоднородность сетки) может быть вызвано различными причинами – неоднородностью структуры сетки, большей заторможенностью подвижности узлов и примыкающих к ним звеньев по сравнению с удаленными или большей подвижностью свободных концов цепей [13–16].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены температурные зависимости времени спин-решеточной релаксации T_1 для ядер ^1H и ^{19}F ПФА-3F(э) и сеток на его основе. Исходя из результатов, полученных нами в работе [3], области минимумов T_1 на представленных зависимостях можно связать с подвижностью сег-

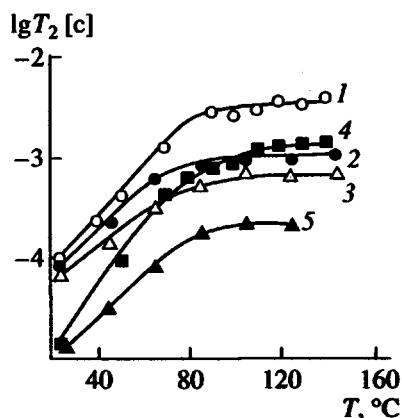


Рис. 2. Температурная зависимость логарифма времени спин-спиновой релаксации ядер ^{19}F (1–3) и ^1H (4, 5) в сшитых ПФА-6F(м) при содержании АМА 1 (1, 4), 2 (2, 5) и 3 мас. % (3).

ментального типа, в которой участвуют как звенья основной цепи, так и фторсодержащие боковые группы. На этом рисунке видно, что при увеличении плотности сшивания температурное положение минимума T_1 , обусловленного переориентацией фторсодержащих боковых цепей (за счет конформационной динамики основной цепи), сдвигается в сторону высоких температур. При этом происходит расширение области минимума. Аналогичное поведение наблюдается и для температурных зависимостей T_1 для ядер ^1H . Эти данные указывают на то, что увеличение плотности сшивания ведет к необычно сильному торможению внутримолекулярной подвижности при заметном уширении спектра времен корреляции. Значительный сдвиг по шкале температур области минимума T_1 , который для протонов при 5 мас. % АМА составляет $80\text{--}90^\circ\text{C}$, обусловлен, по-видимому, повышенной равновесной жесткостью полифторалкилакрилатов.

Исследование релаксации поперечной намагниченности ПФА-3F(э) и ПФА-3F(м), а также сегмент на их основе показывает, что затухание поперечной намагниченности для обоих типов ядер в области высокоэластического состояния описывается экспонентой как для сшитых, так и для несшитых полимеров. Увеличение плотности сшивания в большей степени влияет на параметры релаксации и анизотропию подвижности звеньев основной цепи, чем на аналогичные характеристики боковых групп. При увеличении длины боковой цепи с 3 до 6 групп CF_2 релаксационное поведение ПФА- $n\text{F}$ (э), полученных эмульсионной полимеризацией, усложняется. Прежде всего это выражается в том, что затухание поперечной намагниченности для ядер ^1H и ^{19}F в ПФА-6F(э) становится биэкспоненциальным

$$M(t)/M(0) = p_6 \exp(-t/T_{26}) + (1 - p_6) \exp(-t/T_{2m}), \quad (4)$$

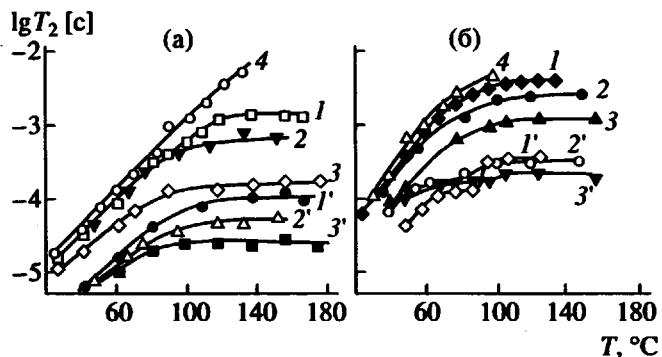


Рис. 3. Температурные зависимости логарифма времени спин-спиновой релаксации протонов (а) и ядер фтора (б) для медленно (1–4) и быстрорелаксирующего (1'–3') компонентов поперечной намагниченности в сшитых (1, 1', 2, 2', 3, 3') и несшитом ПФА-6F(э) (4). Содержание АМА 1 (1, 1'), 2 (2, 2') и 3 мас. % (3, 3').

где p_6 — населенность (или доля ядер) быстрорелаксирующего компонента поперечной ядерной намагниченности, T_{26} и T_{2m} — времена релаксации быстрых и медленнозатухающих компонентов намагниченности соответственно. В отличие от ПФА-6F(э), в ПФА-6F(м) затухание поперечной намагниченности для обоих типов ядер по-прежнему описывается единственной экспонентой как в несшитом, так и в сшитом полимерах. Характерные температурные зависимости времени спин-спиновой релаксации в ПФА-6F(м), представлены на рис. 2.

Различия в форме затухания поперечной намагниченности исходных несшитых ПФА-6F, полученных полимеризацией в массе и в эмульсии, позволяют предполагать, что двухкомпонентность затухания поперечной намагниченности несшитого ПФА-6(э) вызвана неоднородностью структуры, возникающей на уровне латексных частиц. При прогревании или длительном хранении затухание поперечной намагниченности несшитого ПФА-6(э) становится экспоненциальным (исчезает быстрорелаксирующий компонент), т.е. происходит гомогенизация изначально неравновесной структуры полимера. Напротив, затухание поперечной намагниченности сшитого ПФА-6(э) остается двухкомпонентным после прогревания или длительного хранения. Таким образом, сшивание фиксирует неоднородность структуры, препятствуя гомогенизации системы при прогревании. При хранении происходит уменьшение времени T_{2m} , что указывает на возможную дополнительную сшивку или образование дополнительных долгоживущих физических узлов (за счет ассоциации боковых групп) в областях полимера, к которым относится данный компонент, при этом время T_{26} второго компонента практически не изменяется. Температурные зависимости времен T_{26} и T_{2m} сшитых и несшитого ПФА-6F(э) представлены на рис. 3 для

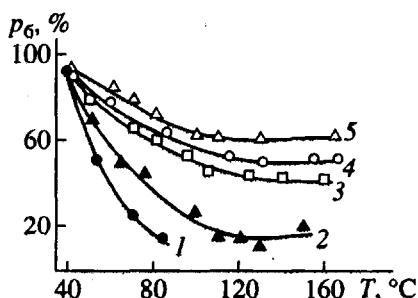


Рис. 4. Температурная зависимость доли быстрорелаксирующего компонента поперечной намагниченности ядер ^{19}F в несшитом (1) и в сшитых ПФА-6F(э) (2–5) при содержании AMA 0.5 (2), 1.0 (3), 2.0 (4) и 3.0 мас. % (5).

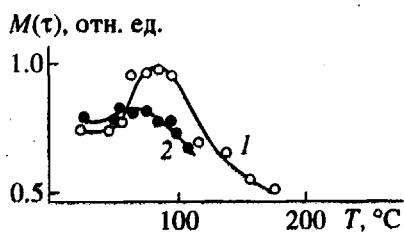


Рис. 5. Температурная зависимость поперечной намагниченности $M(t)$ ядер ^1H (1) и ^{19}F (2) в момент времени $t = 15$ мкс для ПФА-6F(э).

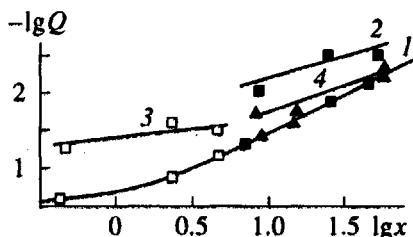


Рис. 6. Логарифмические зависимости обратной величины параметра внутримолекулярного порядка Q от числа персистентных длин в отрезке цепи между узлами сетки x . 1 – для основной цепи (по релаксации ^1H) $Q^{(m)}$, 2–4 – для боковых групп (по релаксации ^{19}F) в ПФА-6F(э) – $Q_m^{(s)}$ (2), $Q_6^{(s)}$ (3) и в ПФА-6F(м) – $Q^{(s)}$ (4).

ядер ^1H и ^{19}F . Рост времен T_2 с повышением температуры обусловлен ростом внутримолекулярной подвижности полимера. Наличие области плато, как известно [10], свидетельствует о неусредненности ядерных магнитных диполь-дипольных взаимодействий, вызванной анизотропным движением участков макромолекул между узлами сетки.

На температурных зависимостях времен T_{26} ядер фтора для сетчатых ПФА-6F(э) (0.5 и 1%

AMA) после выхода их на плато обнаруживаются резкие переходы в районе 80–100°C. Наиболее резкий скачок в районе 100°C относится к полимеру, сшитому 1% AMA. При 2% AMA переход становится более плавным, а при 3% AMA – полностью исчезает. Подобный скачок в области температур 80–100°C наблюдался нами ранее [7] на температурных зависимостях T_{26} для ядер фтора в ПФА-6Н(э), сшитых 4–5% AMA, который отсутствовал при меньшем содержании сшивющего агента. По-видимому, этот кооперативный (в силу своей резкости) переход связан с распадом ассоциатов боковых групп. Зависимость амплитуды скачка от степени сшивания указывает на то, что слишком большие степени сшивания подавляют образование ассоциатов, а слишком малые недостаточны для фиксации локального упорядочения боковых групп. Интересно, что скачок T_{26} при повышении температуры появляется и при повторных измерениях, т.е. с охлаждением упорядоченность части боковых групп снова восстанавливается (эффект “памяти”). Таким образом, в сшитых полифторалкилакрилатах, полученных эмульсионной полимеризацией, можно не только фиксировать неравновесные ассоциативные структуры, которые разрушаются при прогревании, но и добиваться восстановления первоначального упорядоченного состояния при охлаждении.

На рис. 4 приведены температурные зависимости p_6 для ядер фтора в ПФА-6F(э). Видно, что в сетках с повышением температуры как времена поперечной магнитной релаксации компонентов, так и их доли выходят на область плато. В отличие от сшитого полимера в несшитом ПФА-6F(э) величина p_6 стремится к нулю, а времена релаксации компонентов монотонно возрастают с повышением температуры. Обращает на себя внимание температурная зависимость амплитуды $M(t)$ сигнала свободной индукции для сетчатых ПФА-6F(э), регистрируемой в фиксированный момент времени $t = 15$ мкс после окончания 90°-импульса, которая представлена на рис. 5. Резкий рост $M(t)$ для протонов при 60°C свидетельствует о том, что часть из них, которая принадлежит боковым группам, находящимся в ассоциированном состоянии (в “физических” узлах сетки), и примыкающим к ним звеньям основной цепи, вследствие низкой подвижности и малого времени спин-спиновой релаксации успевает отрелаксировать до момента измерения амплитуды сигнала свободной индукции. С началом распада ассоциатов, увеличением подвижности и ростом времени T_2 этой части протонов их вклад в измеряемую намагниченность увеличивается. После распада ассоциатов наблюдается естественное уменьшение $M(t)$ с повышением температуры, связанное с уменьшением разности населенностей зеемановских уровней энергии спинов. Аналогичный переход на температурной зависимости поперечной

Таблица 1. Параметры анизотропии движения звеньев основной цепи и структуры сеток ПФА-6F(э) по данным релаксации ядер ^1H

Содержание АМА, мас. %	$Q_m^{(m)}$	x_m	α_m , мол. %	$Q_6^{(m)}$	x_6	α_6 , мол. %
1	0.019	51.3	0.10	0.21	5.1	1.0
2	0.041	25.1	0.21	0.41	2.3	2.2
3	0.150	7.2	0.71	0.81	0.4	12.4

намагниченности ядер ^{19}F менее выражен, по-видимому, благодаря большим, чем у протонов, значениям времени спин-спиновой релаксации.

Для осуществления кооперативного процесса разупорядочения боковых групп необходим соответствующий свободный объем, реализация которого в поверхностном слое латексных частиц более вероятна, поскольку при коагуляции сшитых латексных частиц не происходит их полного слипания и гомогенизации полимера. Поэтому эффекты упорядочения и разупорядочения длинноцепочных фторсодержащих боковых групп в сетчатых ПФА-6F (или ПФА-6Н), полученных эмульсионной полимеризацией, должны наблюдаться для макромолекул, находящихся вблизи поверхности латексных частиц. Отсутствие динамической гетерогенности в ПФА-3F(э) свидетельствует о том, что для создания ассоциативных структур в полимерах с короткими боковыми группами недостаточно тех ориентирующих сил, которые возникают на границе раздела полимера с дисперсионной средой. Эффект взаимной ориентации достигается только при определенной длине бокового радикала.

Величины остаточных ядерных взаимодействий (параметры внутримолекулярного порядка) для звеньев основной цепи $Q^{(m)}$ и боковых групп $Q^{(s)}$ найдены по формуле (1), исходя из экспериментальных значений $T_{2\pi}$ и $\langle \Delta\omega_0^2 \rangle$, а в случае двухкомпонентного затухания поперечной намагниченности – для каждого компонента $Q_6^{(m,s)}$ и $Q_m^{(m,s)}$ в отдельности. По значениям $Q_{6,m}^{(m)}$, взятым в качестве ординат теоретической зависимости $Q-x$ [11] (рис. 6, кривая I), графически определены величины x , исходя из которых по формуле (3) рассчитана мольная доля звеньев в узлах сетки α . На том же рис. 6 приведены для сравнения величины $Q^{(m)}-x$ и $Q^{(s)}-x$ для ПФА-3F(э), полученные в работах [7, 8]. Отметим, что степень сшивания ПФА-3F(м) с 2 мас. % АМА почти та же, что и ПФА-3F(э) с 1 мас. % АМА, т.е. эффективность сшивания при эмульсионной полимеризации оказывается выше. Результаты определения параметров анизотропии движения и структуры сетки для ПФА-6F(э) представлены на рис. 6 и в табл. 1, 2. Из табл. 1 следует, что сетка неоднородна по структу-

ре. Возможно, что степень сшивания макромолекул в оболочке латексных частиц больше, чем в ядре. Последнее может быть вызвано тем, что диффузия АМА внутрь латексных частиц ПФА-6F(э) затруднена. Из приведенных данных также следует, что локальная анизотропия движения боковых групп ниже, чем звеньев основной цепи. При этом обе характеристики возрастают с плотностью сшивания. Величины $Q^{(s)}$ в сшитых ПФА-6F(м) имеют промежуточные значения между $Q_m^{(s)}$ и $Q_6^{(s)}$ в ПФА-6F(э) при близких степенях сшивания (табл. 3). Параметры $Q^{(s)}$ для боковых групп в сшитых ПФА-3F(э) и ПФА-3F(м) почти совпадают, т.е. для полимеров с короткими боковыми группами влияние способа полимеризации на анизотропию подвижности боковых групп практически отсутствует.

Сравнение приведенных в табл. 1–3 значений локальных параметров порядка для звеньев основной цепи и боковых групп в ПФА-6F(э) (для обоих компонентов) и ПФА-6F(м) показывает также, что их различие увеличивается с ростом густоты сетки. Аналогичный эффект наблюдается

Таблица 2. Параметры анизотропии движения боковых групп в ПФА-6F(э) по данным релаксации ядер ^{19}F

Содержание АМА мас. %	мол. %	$Q_m^{(s)}$	$Q_6^{(s)}$
1	3	0.008	0.090
2	6	0.011	0.094
3	9	0.025	0.163

Таблица 3. Параметры анизотропии движения звеньев основной цепи и боковых групп, а также параметры структуры сетки в ПФА-6F(м) по данным релаксации ядер ^1H и ^{19}F

Содержание АМА, мас. %	$Q^{(m)}$	x	α , мол. %	$Q^{(s)}$
1	0.018	56.2	0.09	0.016
2	0.072	14.8	0.35	0.046
3	0.129	8.3	0.62	0.058

для динамически однородных сеток ПФА-3F(э). Таким образом, сшивание, обусловливая анизотропию движения и преимущественное направление ориентации звеньев в цепи между узлами сетки, тем самым создает дополнительные условия для ориентационного упорядочения длинноцепных боковых групп, хотя основную роль играют взаимодействия между самими боковыми радикалами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Платэ Н.А., Шибаев В.П. // Гребнеобразные полимеры и жидкие кристаллы. М.: Химия, 1980.
2. Будовская Л.Д., Иванова В.Н., Оскар Л.Н., Лукавов С.В., Баклагина Ю.Г., Сидорович А.В., Наследов Д.М. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 3. С. 561.
3. Борисова Т.И., Будовская Л.Д., Иванова В.Н., Никонорова Н.А., Ростовский Е.Н., Чичагова Е.Р., Шевелев В.А. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 12. С. 2677.
4. Safronov V., Feigin L.A., Budovskaya L.D., Ivanova V.N. // Mater. Sci. and Eng. C. 1995. V. 99. P. 205.
5. Сафронов В.В., Будовская Л.Д., Иванова В.Н., Львов В.Н. // Биол. мембранны. 1992. Т. 9. № 9. С. 985.
6. Höpken J., Möller B., Bóleau S. // Polym. Prepr. 1990. V. 31. № 1. P. 324.
7. Гасилова Е.Р., Шевелев В.А., Иванова В.Н., Биценко М.И. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 12. С. 2013.
8. Gasilova E.R., Shevelev V.A., Budovskaya L.D., Ivanova V.N. // Int. J. Polym. Materials. 1993. V. 19. № 1/2. P. 41.
9. Гасилова Е.Р., Шевелев В.А. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 7. С. 1534.
10. Готлиб Ю.Я., Лишиц М.И., Шевелев В.А., Липшанский И.С., Баланина И.В. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 10. С. 2299.
11. Готлиб Ю.Я. // Высокомолек. соед. 1964. Т. 6. № 3. С. 389.
12. Притыкин Л.М., Аскадский А.А., Гальперин А.Г., Коршак В.В. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 1. С. 24.
13. Марченков В.В., Хитрин А.К. // Хим. физика. 1984. Т. 3. № 10. С. 1399.
14. Fedotov V.D., Schneider H. // Structure and Dynamics of Bulk Polymers by NMR-methods. NMR Basic Principles and Progress. Berlin: Springer-Verlag, 1989. V. 21.
15. Simon G., Birnstiel A., Schimmel K.-H. // Polym. Bull. 1989. V. 21. № 2. P. 235.
16. Гасилова Е.Р., Калюжная Л.М., Шевелев В.А., Френкель С.Я., Синайский А.Г., Черный А.Х. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 11. С. 2419.

Features of the Structure and Molecular Dynamics of Cross-Linked Poly(fluoroalkyl acrylates) Obtained by Emulsion Polymerization

E. R. Gasilova, V. A. Shevelev, V. N. Ivanova, and M. I. Bitsenko

Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,
Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia

Abstract—The molecular mobility and network structure of comblike poly(fluoroalkyl acrylates) (PFA-nF), crosslinked by allylmethacrylate and differing by the length of side fluoroalkyl radicals ($\text{CF}_2\text{}_n\text{F}$ ($n = 3, 6$)), were studied by methods of nuclear magnetic relaxation. It was found that an increase in n leads to the development of structural and dynamic heterogeneity in the PFA-nF(e) samples obtained by emulsion polymerization, in contrast to the polymers obtained by radical polymerization in the bulk. The heterogeneity is probably caused by partial association or the orientational ordering (retained upon coagulation) of side groups in the surface layer of latex particles. The structural heterogeneity of the non-crosslinked PFA-6F(e) vanishes after a high-temperature anneal. The crosslinked PFA-6F(e) exhibits a cooperative transition at elevated temperatures, which is manifested in the plot of spin–spin relaxation time versus temperature. The transition is related to decay of the associated formations. The ordered structures restore upon cooling the system, which implies that the system possesses a “memory” of the preceding state.