

УДК 541.64:539.2

## ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ ПОЛИМЕРА В ПРОЦЕССЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОЛИГОЭФИРАКРИЛАТА

© 1999 г. С. М. Усманов\*, Ю. М. Сивергин\*\*, Ю. Б. Монаков\*\*\*

\*Бирский государственный педагогический институт  
452320 Бирск, Интернациональная ул., 10

\*\*Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук  
117977 Москва, ул. Косыгина, 4

\*\*\*Институт органической химии Уфимского научного центра Российской академии наук  
450054 Уфа, пр. Октября, 71

Поступила в редакцию 20.05.98 г.  
Принята в печать 27.07.98 г.

Импульсным методом ЯМР изучена кинетика трехмерной полимеризации  $\alpha$ ,  $\omega$ -бис-(метакрилоилоксиэтиленоксикарбонилокси)-1,3-пропилена. Полученные экспериментальные результаты позволяют уточнить микрогетерогенную модель трехмерной радикально-инициированной полимеризации олигоэфиракрилатов. Реакционная система характеризуется тремя составляющими времени спин-спиновой релаксации, соответствующими мономерной и полимерной областям, а также приповерхностной оболочке образовавшихся полимерных зерен. Показано, что приповерхностная оболочка имеет широкий спектр частот молекулярной подвижности.

Согласно микрогетерогенной модели процесса радикально-инициированной полимеризации ОЭА [1, 2], уже на весьма малых глубинах превращения формируются дискретные полимерные частицы (микрогели, микрообъемы, зерна, клубки) с густосетчатым ядром и редкосетчатым приповерхностным слоем. Зерна играют роль микрореакторов, в которых полимеризация происходит в активных приповерхностных слоях этих зерен. Масса полимера и размеры структурных образований зерен увеличиваются путем наращивания данного приповерхностного периферийного слоя. Доказательство этой фундаментальной топологической особенности реакции полимеризации ОЭА базируется в основном на результатах исследования кинетики трехмерной радикальной полимеризации [1]. Применение методов ЯМР для изучения полимеризации ОЭА основано на том, что частоты корреляции резонирующих ядер (протонов), входящих в звенья сетки, на несколько порядков отличаются от частоты корреляции протонов неполимеризованной фазы [3, 4].

В работе [5] приведены данные ЯМР-измерений кинетики полимеризации диметакрилового эфира триэтиленгликоля (ТГМ-3). При этом ус-

тановлено, что кривая спада свободной индукции, полученная при полимеризации ТГМ-3 до больших значений глубин полимеризации, имеет сложную форму и может быть представлена в виде суммы трех компонент: две из них имеет гауссовую форму, а третья представляет собой экспоненту. Отсюда следует, что приповерхностная оболочка также описывается гауссовой кривой и, следовательно, густота сетки данной области близка к структуре густосетчатого ядра. С другой стороны, в работе [1] отмечено, что сравнительно редкосетчатые межзерновые прослойки в свою очередь сами являются структурно неоднородными. В настоящей работе детально изучена природа редкосетчатой приповерхностной оболочки (слоя) полимерных зерен по кинетическим данным ЯМР-измерений. Цель данной работы заключается в детализации микрогетерогенной модели трехмерной полимеризации ОЭА, т.е. в определении, на каких этапах полимеризации появляются соответствующие времена спин-спиновой релаксации и доли населенностей ансамблей протонов, соответствующей мономерной и полимерной областям, а также приповерхностной оболочке образующихся полимерных зерен.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полимеризацию мономера  $\alpha$ ,  $\omega$ -бис-(метакрилоилоксиэтиленоксикарбонилокси)-1,3-пропилен (МЭКП) проводили по методике [3, 4] при 300, 309, 318 и 333 К.

В качестве инициатора использовали окисительно-восстановительную систему из 0.5%-ной гидроперекиси кумола и 0.1%-ного раствора  $V_2O_5$  в трибутилфосфате (ускоритель В). Объем образцов составлял 0.4–0.5 см<sup>3</sup>. Для оценки степени превращения и с целью сопоставления кинетических зависимостей, полученных из ЯМР-измерений, проводили параллельное исследование полимеризации МЭКП термометрическим методом [3]. Глубину превращения дополнительно контролировали методом ИК-спектроскопии [3, 4].

Измерение времени спин-спиновой релаксации  $T_2$  выполняли на импульсном ЯМР-спектрометре, как в работах [3, 6]. Время восстановления чувствительности приемной системы спектрометра составляло 5 мкс на частоте резонанса 19.6 МГц. Для оценки значений  $T_2$  использовали метод спинового эха. На начальных стадиях полимеризации МЭКП, когда возникает необходимость исключить влияние молекулярной диффузии, для измерения времени  $T_2$  использовали многоимпульсную методику Карпа–Парселла в модификации Мейбума–Гилла [7, 8].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены кинетические зависимости времени спин-спиновой релаксации  $T_2$  для образца МЭКП, полимеризующегося при 318 и 333 К. Видно, что ОЭА полимеризуется в три стадии. Первая стадия характеризуется наличием индукционного периода  $\tau_i$ , в течение которого в реакционной системе не происходит существенных структурных изменений. Для образца МЭКП, отверждаемого при 333 К,  $\tau_i = 8–10$  мин, а при 318 К  $\tau_i = 18–20$  мин. Ранее с целью изучения эволюции структуры реакционной системы в процессе полимеризации ТГМ-3 был использован метод светорассеяния [9]. По данным светорассеяния реакционная система ТГМ-3 также остается гомогенной в течение 500–600 с. При этом полимеризацию проводили при 293 К с фотохимическим инициированием на установке для регистрации светорассеяния, которая позволяла исследовать возникновение и развитие микрогетерогенности реакционной системы в масштабе оптического диапазона 10<sup>-2</sup>–10 мкм при разной глубине превращения.

Начало гелеобразования в ходе радикально-инициированной полимеризации ОЭА наблюдалось

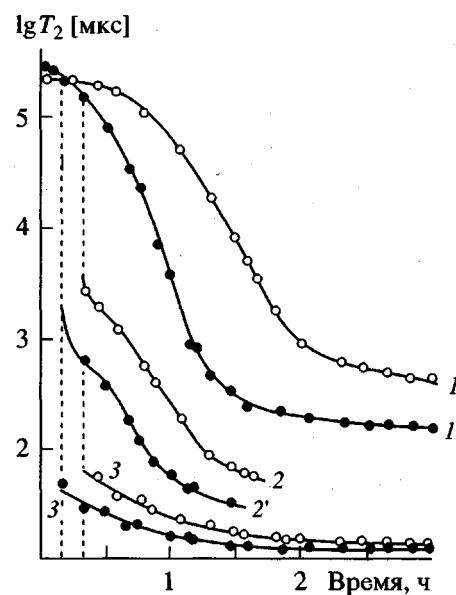


Рис. 1. Изменение времен спин-спиновой релаксации  $T_{21}$  (1, 1'),  $T_{22}$  (2, 2') и  $T_{23}$  (3, 3') от продолжительности полимеризации МЭКП при 318 (1–3) и 333 К (1'–3').

ется уже при  $t_{kp} \leq 1$  и  $\Gamma_{kp} \leq 0.1\%$ . Тем не менее реакционная система, по данным импульсного ЯМР, остается кинетически однородной до глубин превращения 4–5% в ходе полимеризации МЭКП при 333 К и до 10–12% – при 318 К. Линия кривой поглощения, регистрируемая на спектрометре ЯМР широких линий, представляет собой узкую линию типа лоренцевой кривой [3, 4].

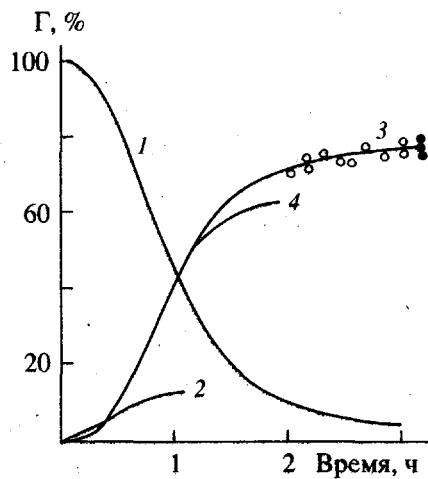
Затухание поперечной намагниченности (ЗПН) в течение всего индукционного периода оставалось экспоненциальным

$$A_\perp(t) = \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right), \quad (1)$$

и вся реакционная система характеризуется единственным временем спин-спиновой релаксации  $T_2$ .

Результаты ЯМР-измерений на начальной стадии полимеризации ОЭА позволяют сделать вывод о том, что молекулярная подвижность первичных полимерных цепей остается на уровне подвижности исходного мономера.

По окончании индукционного периода форма кривых ЗПН начинает сильно меняться. При этом на разных этапах полимеризации ОЭА кривые затухания поперечной намагниченности описываются суперпозицией двух–трех компонент лоренцевого и гауссова видов с характеристическими временами релаксации  $T_{2i}$  ( $i = 1, 2, 3$ ), представленных в порядке убывания. Многокомпонентность



**Рис. 2.** Изменение долей заселенности протонов, соответствующих компонентам с временами спин-спиновой релаксации  $T_{21}$  (1),  $T_{22}$  (2) и  $T_{23}$  (3) в ходе полимеризации МЭКП при 318 К. Кривая 4 получена с помощью термометрического метода [3]. Темные точки – данные, полученные методом ИК-спектроскопии, светлые – путем разложения кривой поглощения ЯМР [3, 4].

кривой ЗПН в реакционной системе в ходе полимеризации ОЭА является следствием ее структурно-кинетической неоднородности, обусловленной образованием микрообластей с различной концентрацией химических и физических узлов.

Затухание поперечной намагниченности  $A_{\perp}(t)$  полимеризата в общем случае может быть представлено суммой трех составляющих: ярко выраженных лоренцевого и гауссового вида и достаточно сложної формы промежуточного  $f(P_2, T_{22}, t)$

$$A_{\perp}(t) = P_1 \exp\left(-\frac{t}{T_{21}}\right) + f(P_2, T_{22}, t) + P_3 \exp\left(-\frac{t^2}{T_{23}^2}\right), \quad (2)$$

где  $P_1$ ,  $P_2$  и  $P_3$  – доли (населенности) резонирующих ядер, релаксирующих с характеристическими временами спин-спиновой релаксации  $T_{21}$ ,  $T_{22}$  и  $T_{23}$ . На основе анализа экспериментальных данных импульсного ЯМР нами предложена следующая идентификация времен спин-спиновой релаксации.

Время  $T_{21}$  соответствует исходному мономеру. На второй стадии полимеризации ОЭА (от точки гелеобразования до момента монолитизации полимерных зерен) компонента  $T_{21}$  проявляется четко, соответствующая кривая затухания поперечной намагниченности экспоненциальна. Зна-

чения  $T_{21}$ , измеренные непосредственно на импульсном ЯМР-спектрометре, хорошо согласуются с соответствующими величинами времени спин-спиновой релаксации, полученными путем разложения сложной двухкомпонентной линии спектра ЯМР широких линий (когда все остальные условия реакции одинаковы). На конечной стадии полимеризации ОЭА (после достижения максимальной приведенной скорости реакции) уменьшение значений  $T_{21}$  замедляется, т.е. временные зависимости  $T_{21}$  выходят на плато. В этой области доля резонирующих ядер  $P_1$ , соответствующих атомам водорода исходных ОЭА, незначительна (рис. 2), и экспериментальное измерение величин  $T_{21}$  представляет определенную трудность. Как было показано в работах [3, 4], на завершающей стадии полимеризации ОЭА наиболее достоверные характеристики полимеризата могут быть получены с помощью метода ЯМР широких линий. Таким образом, анализ динамики изменения  $T_{21}$  (и соответственно  $P_1$ ) в ходе полимеризации ОЭА и сопоставление их значений с представленными в литературе значениями времен поперечной релаксации [6] позволяет полагать, что  $T_{21}$  характеризует подвижность молекул исходного непрореагированного мономера.

Значения  $T_{23}$  непосредственно связаны с подвижностью образующихся в ходе полимеризации ОЭА полиметакрилатных макроцепей [3, 4, 6]. Эта третья компонента возникает сразу же после окончания индукционного периода, что указывает на начало интенсивного локального стеклования в областях относительно густосшитых микрообластей геля и образования полимерных зерен. Анализ сложной кривой ЗПН показал, что третья компонента в пределах ошибки эксперимента достаточно удовлетворительно описывается функцией Гаусса

$$A_{\perp 3}(t) = \exp\left(-\frac{t^2}{T_{23}^2}\right) \quad (3)$$

На начальной стадии полимеризации значения  $T_{23}$  уменьшаются незначительно, а затем становятся независимыми от глубины полимеризации и остаются в пределах 12–18 мкс [3]. Такого же порядка величины  $T_{23}$  получены и в случае трехмерного полимера ТГМ-3 [5, 10]. Тот факт, что величина третьей компоненты  $T_{23}$  не зависит от Г и четко выделяется в ходе полимеризации ОЭА, а также образующееся полимерное тело описываются одним, а не целым распределением времен  $T_2$ , указывает на полную завершенность образования густосшитых полимерных зерен начиная с

начальной стадии реакции. Дальнейшая полимеризация протекает путем наращивания заполимеризованной "неподвижной" доли этих зерен, а сам полимеризационный процесс локализован только на приповерхностном слое. Соответствующая доля (населенность) резонирующих протонов атомов водорода полимерного тела  $P_3$  очень хорошо коррелирует с кинетическими данными, полученными термометрическим методом [4] для полимеризации МЭКП. Другими словами, доля  $P_3$  представляет собой выход полимерного тела в ходе трехмерной полимеризации.

На рис. 2 представлены временные зависимости населенностей ансамблей протонов, соответствующих временам  $T_{21}$ ,  $T_{22}$  и  $T_{23}$ , в ходе полимеризации МЭКП при 318 К; причем и здесь четко наблюдаются все три компоненты. Кривая 3 соответствует изменению доли  $P_3$  в ходе реакции отверждения ОЭА. На этой кривой выхода полимерного тела на заключительном этапе полимеризации МЭКП (после 2 ч реакции) нанесены экспериментальные значения степени превращения, полученные путем разложения сложных двухкомпонентных линий спектров поглощения [3, 4] и по данным ИК-спектроскопии [3]. Как видно из рис. 2, все результаты хорошо согласуются в пределах ошибки эксперимента. Следует отметить, что в ходе полимеризации ОЭА зависимость  $\Gamma$  от времени реакции (рис. 2, кривая 3) имеет присущий трехмерной радикально-инициированной полимеризации четко выраженный *S*-образный характер, обусловленный развитием автоускорения уже на ранних стадиях процесса [11].

Причины появления компоненты  $T_{22}$  следует рассмотреть более подробно.

Ранее сложные спектры поглощения ЯМР широких линий полимеризата с помощью метода линейных анаморфоз были разложены только на две компоненты [4]. Однако узкая компонента кривой поглощения  $g(h)$  сама состоит из двух лоренцевых кривых с соответствующими параметрами ширины распределения  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$ . Поскольку  $P_2$  – доля протонов, относящихся к лоренцевой компоненте кривой поглощения  $g_2(h)$ , оставалась меньше, чем 0.12–0.15, а ширина линий спектра ЯМР  $\delta H \approx H_m$  ( $H_m$  – амплитуда модуляции) компоненты  $g_2(h)$  регистрировалась на ЯМР-спектрометре широких линий с искажением (имел место эффект перемодуляции компоненты  $g_2(h)$ ). Поэтому сложные спектры поглощения ЯМР широких линий полимеризатов ОЭА в работах [3, 4] были разделены только на узкую лоренцевую (с характеристиками  $\sigma_1$  и  $P_1$ ) и широкую гауссову (с характеристиками  $\sigma_3$  и  $P_3$ ) компоненты.

С другой стороны показано [3, 4], что на начальной стадии реакции ОЭА более чувствительным к изменению структуры полимеризата является импульсный метод ЯМР. Действительно, кривая затухания поперечной намагниченности полимеризата ОЭА состоит из трех ярко выраженных компонент (рис. 1), которая достаточно удовлетворительно описывается выражением типа (2). Аналогичную трехкомпонентную кривую ЗПН наблюдали в ходе полимеризации ТГМ-3 [5, 10] и линейного аналога полимеров ОЭА-ПММА [12].

Действительно, наши результаты подтверждаются и более поздними работами по изучению поперечной релаксации в ходе полимеризации линейных полимеров акрилового ряда [12]. Например, изучая реакцию радикальной полимеризации ММА, авторы [12] выделяют три компоненты времени спин-спиновой релаксации  $T_2$ : длинное  $T_{21}$  (больше 120 мкс), среднее  $T_{22}$  (порядка 40–120 мкс) и короткое  $T_{23}$  (в интервале 15–20 мкс). Эти значения  $T_{23}$  находятся в хорошем соответствии с нашими данными, полученными для полимерного тела МЭКП. Показано, что вклад короткой компоненты возрастает в ходе реакции от 0 до 80%, адекватно изменению глубины полимеризации MMA, полученной по данным других методов. Поэтому короткое время  $T_{23}$  связано с выходом полимера, а наиболее подвижная компонента  $T_{21}$  – мономерной фазой. К объяснению причин появления промежуточного времени  $T_{22}$  авторы [12] подошли достаточно осторожно, считая его обусловленным подвижностью цепей такой длины, при которой сетка зацеплений считается не существенной. В более ранних работах изучения полимеризации MMA с помощью импульсного метода ЯМР третья компонента  $T_{22}$  не наблюдалась, что, по-видимому, обусловлено уровнем чувствительности используемого авторами ЯМР-спектрометров.

Появление компоненты  $T_{22}$  на кривой ЗПН полимеризата ТГМ-3 в ходе его отверждения при 437 К авторы [10] связывают со значительной дефектностью в упаковке макроцепей. Иными словами, речь идет о различных продуктах реакции, содержащих обрывы цепей и концевые группы, которые на конечном этапе главным образом определяют дефектную часть полимерной сетки. Значения  $T_{22}$  заметно снижались с  $10^2$ – $10^3$  до 60–80 мкс, но никогда не достигали уровня  $T_{23}$ . С ходом реакции доля резонирующих протонов  $P_2$  сначала возрасла до величин 0.15–0.20 и затем практически оставалась постоянной в пределах ошибки эксперимента. На наш взгляд, большая дефектность получаемой трехмерной сетки полимера ТГМ-3

обусловлена прежде всего высокотемпературным режимом радикально-инициированной полимеризации. В случае низкотемпературного режима полимеризации диметакрилата триэтиленгликоля при 333 К [5] получены несколько другие результаты. Значения  $T_{22}$  у образца ТГМ-3 уменьшаются с 60 до 50 мкс. Авторы [5] появление компоненты  $T_{22}$  связывают с молекулярной подвижностью приповерхностных слоев полимерных зерен, причем доля резонирующих протонов составляет не более 0.10. Результаты работы [5] хорошо коррелируют с нашими кинетическими данными, полученными в ходе полимеризации МЭКП [3, 4].

Рассмотрим те особенности, которые выявлены нами в ходе полимеризации ОЭА по отношению к промежуточной компоненте кривой ЗПН.

В начале второй стадии полимеризации ОЭА практически одновременно появляются обе компоненты  $T_{22}$  и  $T_{23}$ . Из-за незначительности доли резонирующих ядер  $P_3$  значения  $T_{23}$  определяются с относительно большей погрешностью. Затем третья компонента ЗПН наблюдается четко в виде ярко выраженной кривой Гаусса.

Значения  $T_{22}$  при температуре полимеризации 318 К изменяются в пределах от 2500 до 60 мкс, а при температуре полимеризации 333 К значения  $T_{22}$  уменьшаются от  $10^3$  до 40 мкс. Однако не достигают уровня величин  $T_{23}$  при этих же температурах реакции.

Доля протонов  $P_2$ , соответствующих промежуточной компоненте кривой ЗПН изучаемого полимеризата ОЭА, увеличивается до 0.12–0.20. Однако с момента монолитизации ( $W = W_{\max}$ ) значения  $P_2$  заметно уменьшаются (почти скачком) до 0.06–0.10. С этого момента реакции сигнал ЗПН становится слабым, что затрудняет измерение величины  $T_{22}$ .

Для стадии монолитизации значения объемов приповерхностных слоев полимерных зерен  $V_{ob}$  при температурах полимеризации МЭКП 300, 309, 318 и 333 К в пределах ошибки эксперимента пропорциональны соответствующим значениям  $P_2$ , измеренным при этих же температурах.

Кривая ЗПН, соответствующая этой промежуточной компоненте, удовлетворительно описывается выражением

$$A_{\perp}(t) = \int_0^{\infty} G(\tau) \exp\left[-\Delta H_2^2 \tau^2 f\left(\frac{t}{\tau}\right)\right] d\tau, \quad (4)$$

где  $G(\tau)$  – функция распределения времен корреляции,  $f\left(\frac{t}{\tau}\right) = \frac{t}{\tau} - 1 + \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)$ ,  $\Delta H_2^2$  – второй момент твердой решетки.

Как показали расчеты, симметричные гауссового типа функции распределения  $G(\tau)$  дают удовлетворительное соответствие расчетных величин  $A_{\perp \text{расчет}}(t_i)$  с экспериментально измеренными  $A_{\perp \text{эксп}}(t_i)$ . Теоретическое выражение (4) получено для случая, когда спектр  $G(\tau)$  возникает из-за объемной неоднородности образца [8]. При этом сделано предположение о том, что каждый релаксатор не взаимодействует с соседями, и тогда его движение описывается экспоненциальной функцией корреляции, т.е. единственным временем корреляции. Другими словами, теоретический учет функции  $G(\tau)$  проведен в предположении, что флуктуации диполь-дипольного взаимодействия за счет молекулярной подвижности в изучаемой системе можно описать суммой независимых гауссовых марковских процессов.

На основании сказанного выше следует вывод о том, что промежуточная компонента кривой ЗПН обусловлена подвижностью протонов атома водорода приповерхностной оболочки полимерных зерен. Приповерхностная оболочка характеризуется широким спектром частот молекулярной подвижности.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Королев Г.В., Могилевич М.М., Голиков И.В. Сетчатые полиакрилаты. Микрогетерогенные структуры, физические сетки, деформационно-прочностные свойства. М.: Химия, 1995.
2. Васильев Д.К., Голиков И.В., Могилевич М.М., Королев Г.В. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 12. С. 2570.
3. Усманов С.М., Сивергин Ю.М., Зеленев Ю.В. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 9. С. 1952.
4. Усманов С.М., Сивергин Ю.М. // Хим. физика. 1986. Т. 5. № 1. С. 78.
5. Волкова Н.Н., Сосиков А.И., Березин М.П., Королев Г.В., Ерофеев Л.Н., Смирнов Л.П. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 10. С. 2133.
6. Усманов С.М., Сивергин Ю.М. // Журн. физ. химии. 1988. Т. 42. № 7. С. 1888.
7. Фаррар Т., Беккер Э. Импульсная и фурье-спектроскопия. М.: Мир, 1973.

8. Федотов В.Д., Шнайдер Х. Структура и динамика полимеров. Исследования методом ЯМР. М.: Наука, 1992.
9. 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.
10. Котова А.В., Ланцов В.М., Абдрахманова Л.А., Межиковский С.М. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 8. С. 1768.
11. Акриловые олигомеры и материалы на их основе / Под ред. Берлина А.А., Королева Г.В., Кефели Т.Я., Сивергина Ю.М. М.: Химия, 1983.
12. Kurotu T. // Polym. J. 1986. V. 18. № 11. P. 859.

## Polymer Structure Changing during Oligo(ether acrylate) Polymerization

S. M. Usmanov\*, Yu. M. Sivergin\*\*, and Yu. B. Monakov\*\*\*

\*Birsk State Pedagogical Institute,  
ul. Internatsional'naya 10, Birsk, Bashkortostan, 452320 Russia

\*\*Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,  
ul. Kosygina 4, Moscow, 117977 Russia

\*\*\*Institute of Organic Chemistry, Ufa Scientific Center, Russian Academy of Sciences,  
pr. Oktyabrya 71, Ufa, Bashkortostan, 450054 Russia

**Abstract**—The kinetics of a three-dimensional (3D) polymerization reaction in  $\alpha$ ,  $\omega$ -bis-(methacryloyl)-hydroxyethylene-hydroxycarbonyloxy)-1,3-propylene was studied by pulsed NMR techniques. The results allow a microheterogeneous model of the 3D radical-initiated oligo(ether acrylate) polymerization to be refined. The reaction system is characterized by three components of the spin–spin relaxation time, corresponding to the bulk monomer and polymer regions and a subsurface layer of the polymer grains formed. The subsurface layer exhibits a broad spectrum of the frequencies of molecular mobility.