

УДК 678.744:678.01:53

**О СТРУКТУРЕ ДИМЕТАКРИЛОВЫХ  
ПРОИЗВОДНЫХ ОЛИГОАЛКИЛЕНГЛИКОЛЕЙ  
И ОЛИГОАЛКИЛЕНГЛИКОЛЬФОРМАЛЕЙ  
И ИХ СЕТЧАТЫХ ПОЛИМЕРОВ**

***A. A. Берлин, Н. Г. Матвеева, М. Я. Кушнерев,  
Э. С. Панкова, Э. С. Мамедова***

Исследованиям влияния порядка в мономере на структуру образующегося полимера в настоящее время уделяется все большее внимание.

Опубликован ряд работ [1—9] по изучению влияния «лабильных заготовок» и топохимии на кинетику полимеризации вблизи фазового перехода и структуру полимеров. Объектами исследования являлись бифункциональные мономеры и образующиеся из них линейные полимеры.

Однако не меньший интерес представляет исследование влияния порядка в мономере на особенности формирования и структуру сетчатых полимеров. В отличие от статистических сеток, образующихся при различных (облучение, вулканизация) воздействиях на линейные высокополимеры, пространственно-сетчатые полимеры, получаемые полимеризацией  $\alpha,\omega$ -диакриловых производных сложных или простых олигоэфиров, олигоацеталей и др., представляют собой регулярно построенные сетки, природа и величина межузловых цепей которых определяется природой и молекулярным весом исходных олигомеров.

В процессе исследования особенностей трехмерной полимеризации диметакриловых эфиров, различных алкиленгликолов ( $\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ , где  $n = 2, 4, 6, 10$  и  $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m\text{H}$ , где  $m = 1, 2, 3$ ) было обнаружено возрастание скоростей реакций с увеличением молекулярных весов эфиров [10], а также наблюдались высокие скорости реакции на начальных стадиях [11, 12], что было объяснено образованием кинетически-выгодных ассоциатов мономеров [11, 13]. Кроме того, было показано, что образующиеся пространственно-сетчатые полимеры обладают наличием некоторых упорядоченных областей, что, по-видимому, связано с фиксацией в процессе полимеризации порядка, обусловленного существованием ассоциатов мономеров [11, 13, 14].

Увеличение молекулярного веса олигомеров, вероятно, должно привести к повышению прочности ассоциатов, а следовательно, к увеличению порядка, который, по-видимому, должен фиксироваться в сетчатых полимерах. И действительно, полимеризацией  $\alpha,\omega$ -диметакриловых эфиров олиготетраметиленгликолов нам удалось получить полимеры с высокой степенью упорядоченности. Следует отметить, что формирование сеток осуществлялось при температурах значительно (на 30—50°) выше фазовых переходов [15].

Целью настоящей работы является изучение кристаллической структуры диметакриловых производных олиготетраметиленгликолов, олигоэтиленгликольформалей, олигодиэтиленгликольформалей и пространственно-сетчатых полимеров на их основе.

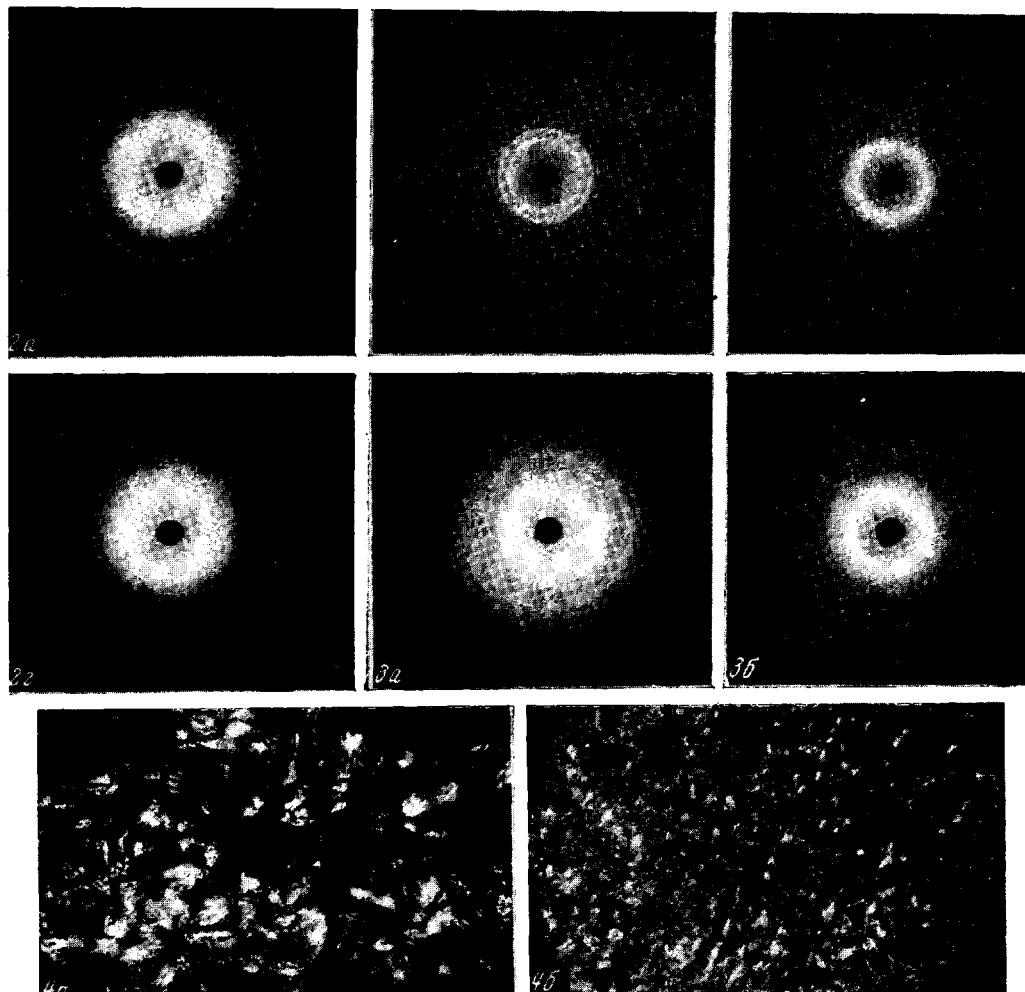


Рис. 2. Рентгенограммы диметакрилатолиготетраметиленгликоля с мол. весом 3400 при повышенных температурах:  
а — 20; б — 35; в — 40; г — 70°

Рис. 3. Рентгенограммы полимеров диметакрилатолигоэтиленгликольформалия при 20  
(а) и 58° (б) (мол. вес исходного олигомера 4900)

Рис. 4. Микрофотографии сферолитов пространственно-сетчатых полимеров на основе диметакрилатолигоэтиленгликольформалия с мол. весом 4800 (а) и диметакрилатолигометиленгликоля с мол. весом 5000 (б)

## Экспериментальная часть

Диметакриловые производные олиготетраметиленгликолов, олигоэтиленгликольформалей и олигодиэтиленгликольформалей получены катионной полимеризацией тетрагидрофурана, диоксолана и триоксоканы в присутствии ангидрида метакриловой кислоты в качестве передатчика цепи [16—19].

После обработки и удаления растворителя специальной кристаллизации олигомеры не подвергались.

Пространственно-сетчатые полимеры были получены полимеризацией в блоке и в растворе.

Полимеризацию диметакрилатолиготетраметиленгликолов осуществляли в присутствии 1% перекиси бензоила при температуре от 70 до 130°, полимеризацию диметакриловых эфиров олигоацеталей проводили под действием 0,2% азобисизобутиронитрила при температурах от 50 до 90°. В указанных интервалах температура повышалась с получасовой выдержкой через каждые 10°. После полимеризации образцы охлаждали до комнатной температуры и дополнительной термообработке не подвергали.

Полимеризацию диметакрилатолиготетраметиленгликолов в растворе осуществляли следующим образом: 20%-ный раствор олигомера в толуоле в присутствии 4% (от олигомера) перекиси бензоила нагревали при 100° в течение 1 часа в токе аргона, после чего полимер тщательно экстрагировали для удаления растворимых продуктов и высушивали в вакууме.

Для определения степени кристалличности образцы олигомеров расплавляли, выдерживали при температуре на 10° выше температуры плавления в течение 15 мин., медленно охлаждали до комнатной температуры и выдерживали при последней 10 суток. Образцы полимеров прогревали при 130° (олигоэфиры) или при 100° (олигоацетали) в течение 1 часа, затем охлаждали до комнатной температуры и выдерживали в течение трех месяцев.

Рентгенограммы снимали на плоскую кассету просвечиванием образца толщиной 0,3—0,5 мм пучком рентгеновского излучения с поперечным сечением  $\sim 50 \text{ мк}$ .

Для получения рентгенограмм при температурах выше комнатной (от 30 до 70°) был изготовлен тefлоновый держатель с медной пластинкой, которая служила теплопроводом. В конце теплопровода в отверстие с диаметром 1 мм помещали образец, вблизи которого была приварена термопара. Температуру образца поддерживали с точностью  $\pm 2\text{--}3^\circ$ .

Для определения степени кристалличности снимали дифрактограммы на дифрактометре УРС-50-И в области  $\theta$  от 5 до 20°. Расчет производили по отношению интенсивности сильных дифракционных максимумов к сумме интенсивностей этих отражений и аморфного галло. Точность определения интенсивностей дифракционных максимумов  $\pm 10\%$ .

### Обсуждение результатов

Использованные олигомеры представляют собой в зависимости от молекулярного веса жидкые, воскоподобные или твердые вещества, хорошо растворимые в органических растворителях. Полимеры, полученные отверждением соответствующих олигомеров, заметно отличаются друг от друга. Сетчатые полимеры диметакриловых производных олиготетраметиленгликолов (I) с  $n \leq 45$ , олигоэтиленгликольформалей (II) с  $n \leq 30$  и олигодиэтиленгликольформалей (III) с  $n \leq 17$  являются прозрачными относительно упругими веществами, а полимеры, полученные из олигомеров с  $n$  выше указанных значений, представляют собой жесткие непрозрачные материалы, превращающиеся в прозрачные и эластичные выше температуры плавления. Полимеры не растворимы в органических растворителях, но способны к набуханию.

В табл. 1—3 приведены интенсивности (I) и значения межплоскостных расстояний ( $d$ ), полученные из рентгенограмм олигомеров различного молекулярного веса и соответствующих полимеров.

Из табл. 1 видно, что низкомолекулярные диметакрилатолиготетраметиленгликоли и сетчатые полимеры, полученные из них, аморфны при комнатной температуре. Сетчатые полимеры на основе кристаллических низкомолекулярных олигомеров (мол. вес. 2300—3400) также аморфны. С увеличением молекулярного веса как олигомеры, так и сетчатые полимеры кристаллизуются в кристаллы одинакового строения.

Многие межплоскостные расстояния, найденные нами для диметакрилатолиготетраметиленгликолов и их полимеров, хорошо совпадают с опубликованными для политетрагидрофурана [20, 21]. Для сравнения

в табл. 2 приведены значения интенсивностей и межплоскостные расстояния для политетрагидрофурана, полученные Чезари [21].

Исходя из полученных данных и стереохимических соображений, можно считать, что период идентичности по одной оси для синтезированных олиготетраметиленгликолов и их сетчатых полимеров равен 12,2 Å.

Наблюдаемые расхождения в значениях межплоскостных расстояний, опубликованные ранее [21], говорят о некотором различии в строении кристаллов олигомеров и полимеров, полученных нами, и политетрагидро-

Т а б л и ц а 1

**Интенсивность и межплоскостные расстояния диметакрилатолиготетраметиленгликолов и полимеров на их основе**

| Олигомеры         |      |                      |      | Полимеры блочные                  |      |                                       |      | Полимер, полученный в растворе, мол. вт исходного олигомера 5500 |       | Данные Чезари для политетрагидрофурана |           |     |
|-------------------|------|----------------------|------|-----------------------------------|------|---------------------------------------|------|--|-------|--|-----------|-----|
| мол. вес 1300     |      | мол. вес 3400—15 300 |      | мол. вес исходного олигомера 2300 |      | мол. вт исходного олигомера 5500—6700 |      | I  | d     | I                                      | d         | hkl |
| I                 | d    | I                    | d    | I                                 | d    | I                                     | d    | I  | d     | I                                      | d         | hkl |
| Сильное галло     | 4,46 | 8                    | 4,46 | Сильное галло                     | 4,43 | 9                                     | 4,47 | 9  | 4,44  | 72,8                                   | 4,47      | 020 |
|                   | 8    | 3,66                 |      |                                   | 9    | 3,65                                  | 8    | 3,64   | 8,4   | 4,00                                   |           | 021 |
|                   | 1    | 3,18                 |      |                                   | 2п   | 3,2                                   |      |  | 91,9  | 3,35                                   |           | 110 |
|                   | 3    | 2,91                 |      |                                   | 3    | 2,91                                  |      |  | —     | —                                      |           |     |
|                   | 1    | 2,62                 |      |                                   | 0,5  | 2,63                                  | 5    | 2,62   | 16    | 2,59                                   |           | 132 |
|                   | 7    | 2,38                 |      |                                   | 7    | 2,39                                  | 7    | 2,33   | 32,8  | 2,40                                   |           | 130 |
|                   |      |                      |      |                                   |      |                                       |      |  | <6    | 2,32                                   |           | 224 |
| Ослабленное галло | 2,2  | 4                    | 2,21 | Ослабленное галло                 | 2,2  | 4                                     | 2,21 | 2  | 2,21  | 9,2                                    | 2,23      | 040 |
|                   | 5    | 2,09                 |      |                                   | 6    | 2,09                                  | 5    | 2,10   | 15,2  | 2,21                                   |           | 115 |
|                   | 6    | 2,00                 |      |                                   | 4    | 2,00                                  | 1    | 1,97   | слаб. | 2,11                                   |           | 134 |
|                   | 6ш   | 1,81                 |      |                                   | 6ш   | 1,82                                  | 1    | 1,81   | 30,0  | 2,09                                   |           | 225 |
|                   |      |                      |      |                                   |      |                                       | 1    | 1,75   | 39,3  | 2,00                                   |           | 200 |
|                   | 4    | 1,62                 |      |                                   | 1    | 1,62                                  | 1    | 1,62   | 2,45  | 1,82                                   | 220 (345) |     |
|                   | 2    | 1,57                 |      |                                   |      |                                       |      |  | 1     | 1,724                                  |           | 240 |

фурана, описанного Чезари. Это различие связано, по-видимому, с тем, что исследованные нами образцы были не ориентированными в отличие от ориентированных образцов (волокна), которые изучал Чезари. Подобно диметакрилатолиготетраметиленгликолям и их полимерам диметакриловые эфиры олигоацеталий с мол. весом менее 1000 являются аморфными веществами. Олигоацетали с мол. весом более 2000 и соответствующие им сетчатые полимеры, полученные полимеризацией олигомеров в блоке, кристаллизуются с образованием кристаллов одинакового строения, свойственных для каждого типа олигомеров и их полимеров (табл. 2, 3).

Следует отметить, что диметакриловые эфиры олигоацеталий и их полимеры способны кристаллизоваться при более низких значениях молекулярных весов, чем диметакрилатолиготетраметиленгликоли (табл. 4).

Как видно из табл. 2 и 3, многие межплоскостные расстояния характерны для обоих типов олигомеров и их полимеров. Для уточнения этих данных были сняты дифрактограммы интенсивных полос рентгенограмм (рис. 1), которые показали, что полоса  $d = 4,20$  на рентгенограмме диметакрилатолигодиэтиленгликольформалей и их полимеров в действительности представляет двойной максимум с относительными интенсивностями пиков 10 и 7.

Таким образом, симметрия кристаллов диметакриловых производных олигоэтиленгликольформалей и олигодиэтиленгликольформалей и соответственно их сетчатых полимеров различна, несмотря на большое совпадение межплоскостных расстояний. На это же указывает различие в интенсивности полос при одинаковых  $d$ .

Исследование олигомеров и их полимеров при повышенных температурах показало, что по мере повышения температуры интенсивность максимумов падает со стороны больших углов отражений, интенсивность же

и характер отражений при малых углах сохраняются. При температурах, близких к температурам плавления, происходит расширение сильных полос Дебая при малых углах отражения без заметного снижения их интенсивности. Затем более дальние кольца исчезают, а ближние переходят в диффузные, и рентгенограммы принимают вид,

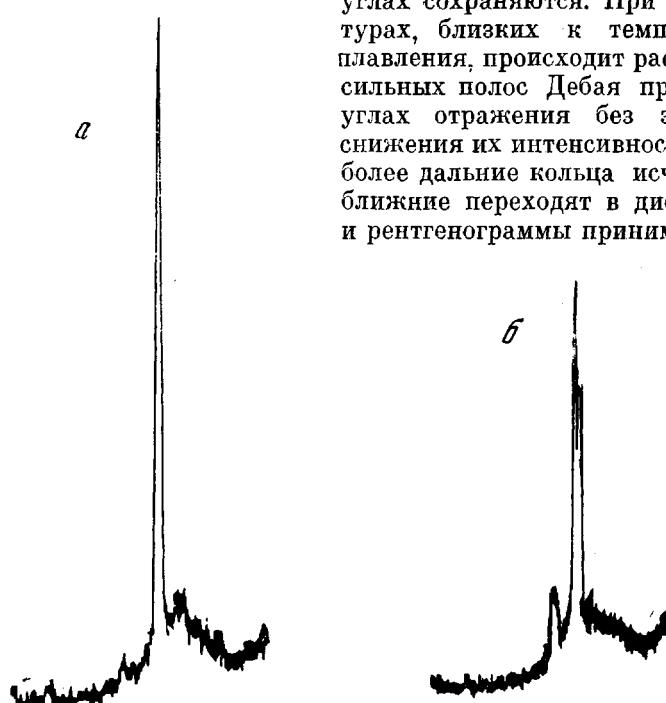


Рис. 1. Дифрактограмма диметакрилатолигоэтиленгликольформала (а) и диметакрилатолигоэтиленгликольформала (б)

характерный для аморфных низкомолекулярных олигомеров и полимеров на их основе, снятых при комнатной температуре (рис. 2, а, б и в, см. вклейку к стр. 2613). Дальнейшее повышение температуры до 70° в случае олиготетраметиленгликолей и их полимеров (рис. 2, г) и до 58° в случае олигоэтиленгликольформалей и их полимеров не вносит изменений в рентгенограмму (рис. 3, а и б).

Следует особенно подчеркнуть, что положение диффузных отражений на рентгенограммах аморфных (расплавленных) олигомеров независимо от молекулярного веса и полимеров на их основе совпадает в пределах точности измерения с межплоскостными расстояниями соответствующих максимумов, характерных для кристаллического состояния.

Для олигомеров и сетчатых полимеров на основе тетрагидрофурана в области температур плавления появляется второе диффузное кольцо (рис. 2, г). Положение диффузных отражений на рентгенограммах соответствует межплоскостным расстояниям 4,46 и 2,2, характерным для кристаллических олигомеров и сетчатых полимеров. Эти диффузные кольца совпадают, по данным Чезари, с отражениями от плоскостей 020 и 040.

Таким образом, исследования олигомеров и сетчатых полимеров при температурах несколько выше их температуры плавления указывают на наличие порядка в расплавленных олигомерах и сетчатых полимерах.

Таблица 2

**Интенсивность и межплоскостные расстояния для исходных олигомеров и полимеров диметакрилатолигодиэтиленгликольформалей при 20°**

| Олигомеры     |      |               |      | Полимеры                     |      |           |      |
|---------------|------|---------------|------|------------------------------|------|-----------|------|
| мол. вес 3000 |      | мол. вес 6400 |      | мол. вес исходных олигомеров |      |           |      |
| I             | d    | I             | d    | 3000                         |      | 4900—6400 |      |
|               |      |               |      | I                            | d    | I         | d    |
| 3             | 4,6  | 1             | 4,6  | 5                            | 4,7  | 4         | 4,6  |
| 10            | 4,1  | 7             | 4,1  | 7                            | 4,1  | 10        | 4,0  |
| 5             | 3,45 | 3             | 3,48 | 1                            | 3,5  | 5         | 3,4  |
| 0,5           | 3,14 | —             | —    | —                            | —    | 0,2       | 3,15 |
| 2             | 2,95 | 1             | 3,00 | —                            | —    | 2         | 2,93 |
| 5             | 2,61 | 2             | 2,62 | 2                            | 2,6  | 5         | 2,6  |
| 2             | 2,51 | —             | —    | —                            | —    | 4         | 2,4  |
| 4             | 2,34 | 2             | 2,34 | 0,5                          | 2,35 | 4         | 2,31 |
| 3             | 2,15 | 1             | 2,16 | 0,5                          | 2,14 | 3         | 2,13 |
| 1             | 2,03 | 0,3           | 2,05 | —                            | —    | 0,3       | 2,03 |
| 2             | 1,90 | 0,5           | 1,92 | —                            | —    | 2         | 1,90 |
| 3             | 1,72 | 1             | 1,63 | —                            | —    | 1         | 1,71 |

Порядок в аморфных олигомерах обеспечивается, по-видимому, благодаря сильному межмолекулярному взаимодействию, в результате чего образуются своеобразные «плоскости», слои, движение молекул в которых затруднено вследствие сильных диполь-дипольных взаимодействий, но способные скользить друг относительно друга. В процессе полимеризации,

Таблица 3

**Интенсивность и межплоскостные расстояния исходных олигомеров и полимеров диметакрилатолигодиэтиленгликольформалей**

| Олигомеры     |      |               |      | Полимеры                                 |      |  |  |
|---------------|------|---------------|------|--|------|--|--|
| мол. вес 2800 |      | мол. вес 8400 |      | мол. вес исходных олигомеров в 2300—8400 |      |  |  |
| I             | d    | I             | d    | I  | d    |  |  |
| 1             | 4,7  | 2             | 4,7  | 3  | 4,7  |  |  |
| 8             | 4,2  | 10            | 4,2  | 10                                       | 4,2  |  |  |
| 6             | 3,7  | 7             | 3,6  | 8  | 3,7  |  |  |
| 1             | 3,35 | 3             | 3,32 | 1  | 3,35 |  |  |
| 2             | 2,98 | 3             | 3,00 | 2  | 3,00 |  |  |
| 3             | 2,61 | 4             | 2,56 | 3  | 2,59 |  |  |
| 5             | 2,33 | 6             | 2,31 | 5  | 2,32 |  |  |
| 2             | 2,15 | 3             | 2,15 | 1  | 2,15 |  |  |
| 4             | 2,03 | 5             | 2,02 | 3  | 2,03 |  |  |
| 0,5           | 1,88 | 0,5           | 1,88 | —  | —    |  |  |
| 2             | 1,76 | 3             | 1,76 | 1  | 1,75 |  |  |
| —             | —    | 1             | 1,61 | —  | —    |  |  |

благодаря возникновению химических связей, осуществляется фиксирование в сетчатом полимере ассоциатов, существовавших в жидкости, причем формирование сетчатого полимера осуществляется при температурах значительно выше фазовых переходов. Зафиксированный порядок в полимере обеспечивает, по-видимому, идентичность с олигомером кристаллических решеток и значительную степень кристалличности сетчатых полимеров регулярного строения.

При формировании сетчатых полимеров в растворе, где ассоциаты олигомеров разрушены, образующиеся пространственно-сетчатые полимеры

диметакрилатолиготетраметиленгликолей хотя и способны к кристаллизации в сетке, однако кристаллическая структура таких полимеров заметно отличается от структуры исходного олигомера и сетчатого полимера, полученного в блоке (табл. 2). Термообработка и кристаллизация сетчатого полимера, полученного полимеризацией в растворе, в условиях, близких к условиям получения блочного полимера, не привели к изменению кристаллической структуры этого полимера.

Таблица 4

**Степень кристалличности диметакриловых производных олигомеров и пространственно-сетчатых полимеров на их основе**

| Диметакрилатолиготетраметиленгликоли |                            |         | Диметакрилатолигоэтиленгликольформали |                            |         | Диметакрилатолигодиэтиленгликольформали |                            |         |
|--------------------------------------|----------------------------|---------|---------------------------------------|----------------------------|---------|---|----------------------------|---------|
| молекулярный вес                     | степень кристалличности, % |         | молекулярный вес                      | степень кристалличности, % |         | молекулярный вес                        | степень кристалличности, % |         |
|                                      | олигомер                   | полимер |                                       | олигомер                   | полимер |   | олигомер                   | полимер |
| 3 400                                | 55                         | 0       | 1900                                  | 55                         | 0       | 1440                                    | 70                         | 0       |
| 4 700                                | 60                         | 40      | 2900                                  | 75                         | 25      | 2100                                    | —                          | 20      |
| 10 800                               | 75                         | 50      | 6000                                  | 80                         | 50      | 2900                                    | —                          | 25      |
| 17 000                               | 75                         | 45      | 7600                                  | 85                         | 55      | 3600                                    | 70                         | 40      |
|                                      |                            |         |                                       |                            |         | 5000                                    | 75                         | 50      |

Определение степени кристалличности олигомеров и сетчатых полимеров на их основе показало, что олигомеры являются высококристаллическими веществами, а сетчатые полимеры обладают значительной кристалличностью. В табл. 4 приведены значения степеней кристалличности олигомеров различных молекулярных весов и их сетчатых полимеров. Как видно из приведенных данных, степень кристалличности возрастает с увеличением молекулярного веса олигомеров или межузловых цепей сетчатых полимеров. Однако степень кристалличности сетчатых полимеров значительно ниже степени кристалличности исходных олигомеров. Это понижение степени кристалличности связано с наличием поперечных диметакрилатных цепей, звенья которых не только не участвуют в формировании кристаллов, но ограничивают подвижность олигомерных блоков и препятствуют установлению совершенного кристаллического порядка в системе. Несмотря на наличие поперечных связей, ограничивающих подвижность межузловых цепей, пространственно-сетчатые полимеры регулярного строения способны к кристаллизации при относительно высоких плотностях сшивок.

Следует отметить, что сетчатые полимеры, полученные из олигомеров с меньшим молекулярным весом, являющиеся аморфными при комнатной температуре, способны кристаллизоваться при более низких температурах. На термограммах для таких полимеров имеются ярко выраженные максимумы кристаллизации и минимумы плавления [22].

Как кристаллические олигомеры, так и сетчатые полимеры способны к образованию упорядоченных надмолекулярных структур — сферолитов (рис. 4, см. вклейку к стр. 2613).

Рентгеновские исследования под малыми углами некоторых образцов полимеров показывают наличие дифракционных максимумов. Найденные значения больших периодов для полимеров на основе олиготетраметиленгликолей, олигоэтиленгликольформалей и олигодиэтиленгликольформалей равны 252, 177 и 151 Å, соответственно, что отвечает отрезкам цепи, равным 150—200 кинетическим звеньям.

Рентгенографические исследования под малыми углами выполнены Н. И. Сосеновым, за что авторы выражают благодарность.

## Выводы

1. Исследована кристаллическая структура  $\alpha,\omega$ -диметакриловых эфиров олиготетраметиленгликолов, олигоэтиленгликольформалей и олигодиэтиленгликольформалей и сетчатых полимеров регулярного строения, полученных на их основе, и показано, что как олигомеры, так и полимеры кристаллизуются в кристаллы одинакового строения, свойственного для каждого типа полимеров.

2. Рентгенографическое исследование олигомеров и сетчатых полимеров при температурах выше фазового перехода указывает на наличие порядка в расплавленных олигомерах и сетчатых полимерах.

3. Определена степень кристалличности олигомеров и сетчатых полимеров. Степень кристалличности олигомеров выше, чем у полимеров с такой же длиной межузловых цепей.

4. Как кристаллические олигомеры, так и пространственно-сетчатые полимеры, полученные из них, способны к образованию сферолитов.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
27 IX 1967

## ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Семенов, Химия и технол. полимеров, 1960, № 7—8, 196.
2. В. А. Каргин, В. А. Кабанов и др., Высокомолек. соед., 3, 426, 1961; В. А. Каргин, В. А. Кабанов, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 9, 602, 1964.
3. Ю. Б. Америк, Диссертация, 1966.
4. Х. Собуэ, Я. Табата, М. Хираока, К. Оshima, Химия и технол. полимеров, 1964, № 1, 80.
5. В. Д. Ушаков и др., Высокомолек. соед., 7, 1165, 1965.
6. И. М. Паписов, Диссертация, 1964.
7. И. М. Паписов и др., Докл. АН СССР, 156, 184, 1964.
8. К. Хаяши, С. Окамура, Химия и технол. полимеров, 1964, № 4, 89.
9. S. Okamura, K. Hayashi, Y. Kitamishi, J. Polymer Sci., 58, 925, 1962.
10. А. А. Берлин и др., Сб. статей по общей химии, 2, 1554, 1953.
11. А. А. Берлин и др., Изв. АН СССР, серия химич., 1966, 193.
12. Г. В. Королев, Н. Н. Творогов, Высокомолек. соед., 6, 1006, 1964.
13. Н. Н. Творогов, Диссертация, 1967.
14. А. А. Берлин и др., Докл. АН СССР, 176, 1073, 1966.
15. Н. Г. Матвеева и др., Докл. АН СССР, 173, 364, 1967.
16. А. А. Берлин, Н. Г. Матвеева, Э. С. Панкова, Э. С. Мамедова, Л. М. Волкова, Авт. свид. № 191798; Бюлл. изобретений, 1967, № 4.
17. А. А. Берлин и др., Высокомолек. соед., А9, 1325, 1967.
18. А. А. Берлин и др., Высокомолек. соед., А9, 1330, 1967.
19. А. А. Берлин и др., Высокомолек. соед., А10, 270, 1968.
20. К. Iimada, T. Miyakawa, J. Chatani, H. Todoroko, Makromolek. Chem., 83, 113, 1965.
21. M. Cesari, G. Perego, A. Mazzei, Makromolek. Chem., 83, 196, 1965.
22. А. А. Берлин, О. Г. Сельская, Э. С. Панкова, Э. С. Мамедова, Н. Г. Матвеева, Высокомолек. соед., А10, 2642, 1968.

---

## STRUCTURE OF DIMETHACRYLIC DERIVATIVES OF OLIGOALKYLENEGLYCOLES AND OLIGOALKYLENEGLYCOLEFORMALS AND THEIR NETWORK POLYMERS

A. A. Berlin, N. G. Matveeva, M. Ya. Kushnerov, E. S. Pankova,  
E. S. Mamedova

### Summary

Crystalline structures of  $\alpha,\omega$ -dimethacrylic esters of oligotetramethyleneglycols, oligoethyleneglycoleforms, oligodiethyleneglycoleforms and of their polymers are similar. X-ray study of the compounds above phase transition shows surtian order in melts of the oligomers and the network polymers. Degree of crystallinity is higher in the oligomers in crystalline oligomers as well as in their network polymers spherulites are risen.