

УДК 678.744:678.01:53

**ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОЕ И ТЕРМОГРАФИЧЕСКОЕ
ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ
ДИМЕТАКРИЛОВЫХ ЭФИРОВ ОЛИГОАЛКИЛЕНГЛИКОЛЕЙ
И ОЛИГОАЛКИЛЕНГЛИКОЛЬФОРМАЛЕЙ
И ПРОСТРАНСТВЕННО-СЕТЧАТЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ИХ ОСНОВЕ**

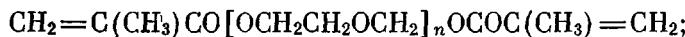
*A. A. Берлин, О. Г. Сельская, Э. С. Панкова,
Э. С. Мамедова, Н. Г. Матвеева*

Ранее на примере диметакриловых эфиров метиленгликолей [1], α,ω -диметакрилатолиготетраметиленгликолей [2] и олигоэфиракрилатов [3] было показано влияние размеров олигомерных блоков на кинетику их полимеризации, способность к кристаллизации и физико-механические свойства образующихся на их основе пространственно-сетчатых полимеров регулярного строения. В связи с этим представляет интерес нахождение закономерностей в изменении физических и физико-механических свойств полимеризационно-способных олигомеров и их полимеров в зависимости от химической природы и величины олигомерных блоков. Выяснению влияния упомянутых выше факторов на способность к кристаллизации некоторых олигомеров с молекулярным весом от 500 до 15000 ($n = 5-200$) и пространственно-сетчатых полимеров с различной частотой спивки посвящена настоящая работа.

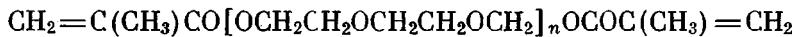
Объектами исследования служили:
а) диметакрилатолиготетраметиленгликоли общей формулы



б) диметакрилатолигоэтиленгликольформали общей формулы



в) диметакрилатолигодиэтиленгликольформали общей формулы



и продукты их отверждения.

Выбранные для исследования олигомеры представляют собой легко кристаллизующиеся вещества. Склонность их к кристаллизации подтверждается термомеханическими исследованиями аморфизованных образцов (рис. 1*). Диметакрилатолиготетраметиленгликоли настолько быстро кристаллизуются, что на термомеханических кривых проявляется лишь деформация при температуре плавления ($T_{\text{пл}}$). Течение удалось обнаружить только для низкомолекулярного олигомера с $n = 5$. Очень большая склонность политетрагидрофурана к кристаллизации отмечается также в других работах [4]. Диметакрилатолигоэтиленгликольформали и диметакрилат-

* На рис. 1—8 цифры у кривых указывают коэффициент полимеризации олигомера.

олигодиэтиленгликольформали кристаллизуются с меньшей скоростью и, используя термомеханические кривые этих олигомеров, можно проследить влияние молекулярного веса на кристаллизацию.

По внешнему виду термомеханические кривые кристаллизующихся олигомеров напоминают кривые аморфных полимеров, однако участки, соответствующие постоянной деформации, отражают поведение уже закристаллизованных образцов. Значение фиксируемой необратимой деформации зависит от скорости кристаллизации при размягчении олигомеров в принятых условиях эксперимента.

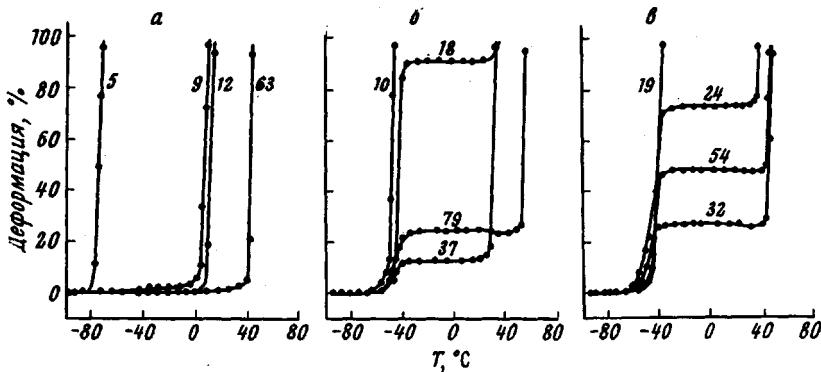


Рис. 1. Термомеханические кривые аморфизованных диметакрилат-олиготетрамиленгликолей (а), диметакрилатолигоэтиленгликольформалей (б) и диметакрилатолигодиэтиленгликольформалей (в)

Продукты отверждения исследованных олигомеров различного молекулярного веса отличаются по внешнему виду и представляют собой нерастворимые в органических растворителях и способные к набуханию, либо прозрачные упругие материалы при небольшой длине олигомерного блока, либо твердые легко кристаллизующиеся непрозрачные вещества. Кристаллические полимеры способны плавиться, однако этот процесс не сопровождается течением, характерным для линейных полимеров.

Термомеханические кривые, полученные для образцов полимеров, выдержанных после полимеризации при комнатной температуре, приведены на рис. 2. Как видно из рисунка, изменение термомеханических характеристик полимеров на основе всех трех типов олигомеров имеет общую закономерность. При небольших значениях n , с увеличением коэффициента полимеризации олигомера наблюдается закономерное смещение температуры стеклования (T_c) в область более низких температур и одновременное увеличение деформации. При более высоких n , начиная с некоторого «критического» значения, подобное различие исчезает. Такие полимеры представляют собой кристаллические продукты и переходят в высокоэластическое состояние лишь в области T_{pl} соответствующего олигомера. Кристаллическая структура полимеров подтверждается данными рентгеноструктурного анализа [2, 13]. Для полимеров диметакрилатолиготетрамиленгликолей предел, к которому стремится T_c , составляет -80° , а для полимеров диметакрилатолигоэтиленгликольформалей и диметакрилатолигодиэтиленгликольформалей составляет -60° .

Меньшие скорости кристаллизации при низких температурах и более высокие T_c олигоацеталей связаны, по-видимому, с большей жесткостью цепей, обусловленной сильными межмолекулярными взаимодействиями полярных группировок. Следует отметить также, что для всех типов полимеров повышение T_c с увеличением частоты сетки обусловлено как уменьшением величины межузловых цепей, так и увеличением жесткости всей системы за счет полиметакильных поперечных цепей.

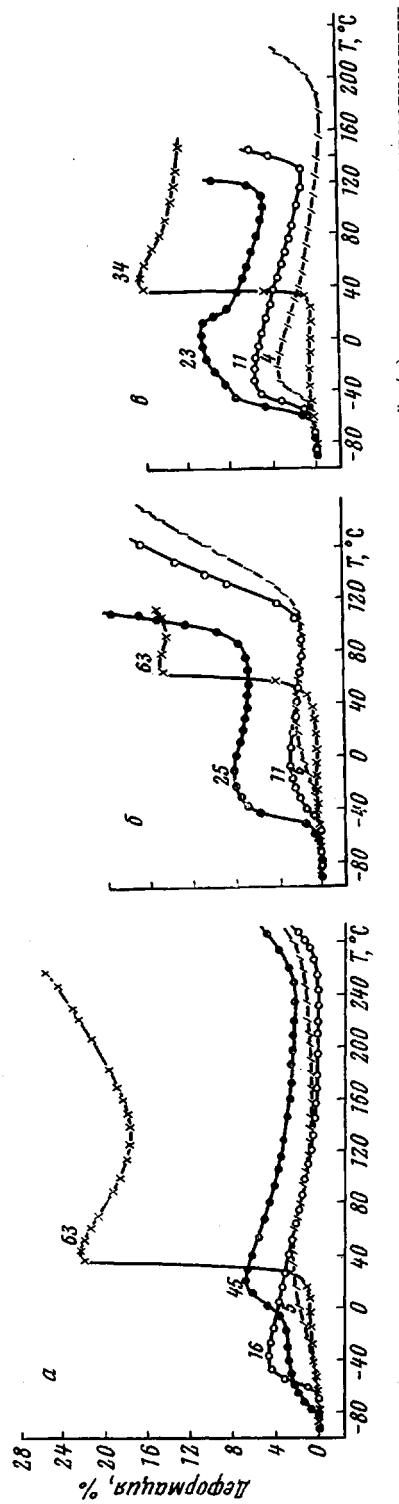


Рис. 2. Термомеханические кривые сеччатых полимеров диметакрилатолиготетраметиленгликоля (б) и диметакрилатолигоэтиленгликольформалей (а)

Легко кристаллизующиеся полимеры, практически, не могут быть исследованы в аморфном состоянии. Как только в процессе термомеханического исследования аморфизованные образцы достигают T_c , начинается процесс кристаллизации. При этом на термомеханических кривых фиксируются необратимые, связанные с ожесточением образцов, деформации, область которых распространяется вплоть до $T_{пл}$ закристаллизовавшихся участков межузловых цепей. При прохождении через $T_{пл}$ в полимерных сетках начинают проявляться обратимые деформации, обусловленные переходом в высокоэластическое состояние. На рис. 3 обращает на себя внимание развитие больших деформаций при T_c и незначительных при $T_{пл}$ у полимера диметакрилатолигоэтиленгликольформаля. Такой характер кривой обусловлен, по-видимому, двумя обстоятельствами: небольшой скоростью кристаллизации в области T_c и происходящими вблизи $T_{пл}$ процессами рекристаллизации и релаксации цепей, закристаллизованных в напряженном состоянии при низких температурах. В пользу процесса рекристаллизации говорит тот факт, что для термограмм плавления диметакрилатолигоэтиленгликольформалей, закристаллизованных при низких температурах (в отличие от остальных исследованных олигомеров), характерно раздвоение пика [5], в то время как для образцов, закристаллизованных при комнатной температуре, такой картины не наблюдается (рис. 5). В некоторых случаях на термомеханических кривых можно различить и незначительное уменьшение деформации перед плавлением (рис. 4).

По-видимому, влиянию тех же факторов следует приписать и изменение характера термомеханических кривых полимеров диметакрилатолиготетраметиленгликоля при переходе к более густым сеткам (см. рис. 5). Хотя в процессе термомеханического исследования идет кристаллизация и развитие необратимых деформаций, на кри-

вых не наблюдается подъема, связанного с плавлением кристаллических областей. По-видимому, уменьшение размеров межузловых цепей затрудняет кристаллизацию аморфизованного полимера при низких температурах, а процессы рекристаллизации и релаксации, которые протекают практически одновременно с плавлением, изменяют вид термомеханической кривой. После резкого изменения хода кривой начинают проявляться обратимые деформации. Следует отметить, что такая картина наблюдается лишь у аморфизованных образцов, в то время как для образцов, выдержанных при комнатной температуре, характерна кривая с двумя перегибами, аналогичная кривой 45 на рис. 1, а.

Характер термомеханических кривых аморфизованных полимеров сохраняется с изменением условий аморфизации, хотя величины деформаций при температурах фазовых переходов могут изменяться (рис. 6).

Отмеченные особенности поведения полимеров при термомеханических исследованиях привели к изучению кристаллизации полимеров и исходных олигомеров при охлаждении.

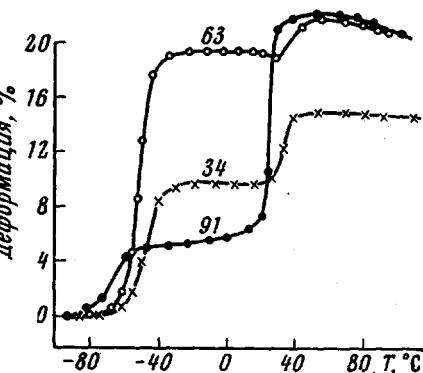


Рис. 3. Термомеханические кривые аморфизованных полимеров диметакрилатолигогликолевого (91), диметакрилатолигоэтиленгликольформала (63) и диметакрилатолигодиэтиленгликольформала (34). Температура аморфизации 80°, время 1 час

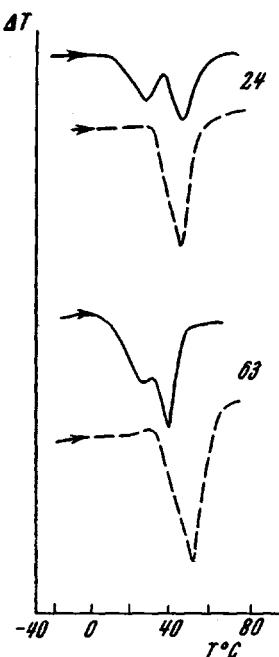


Рис. 4. Термограммы плавления образцов диметакрилатолигоэтиленгликольформала, закристаллизованного в процессе охлаждения сплошные кривые) и при комнатной температуре (пунктирные кривые)

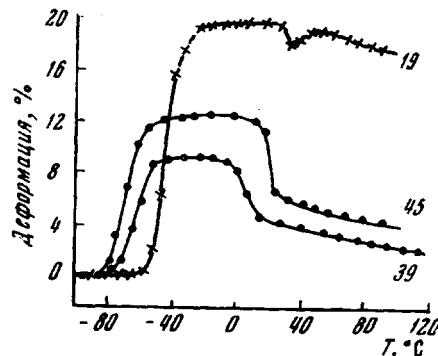


Рис. 5. Термомеханические кривые аморфизованных образцов полимеров диметакрилатолигогликолевого (39, 45) (температура аморфизации 100°, время 1 час) и диметакрилатолигоэтиленгликольформала (19). Температура аморфизации — 50°, время 1 час

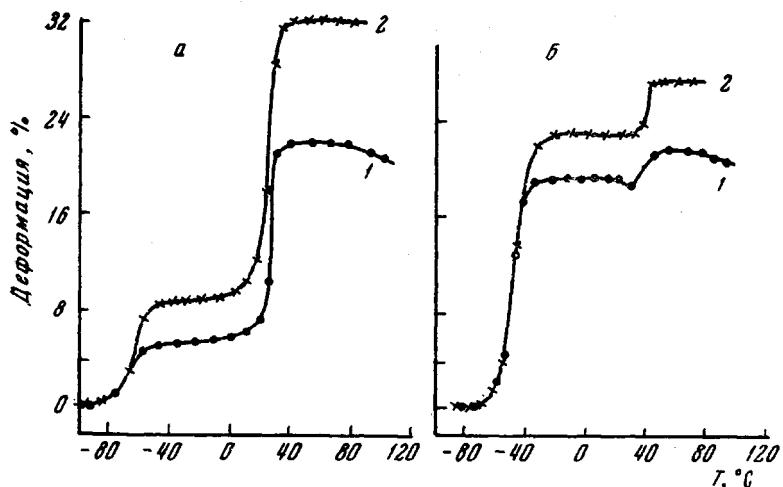


Рис. 6. Термомеханические кривые полимеров диметакрилатолиготетрамиленгликоля ($n = 91$) (а) и диметакрилатолигоэтиленгликольформалая ($n = 63$) (б), аморфизованных при 80° (1) и 100° (2).
Время аморфизации 1 час

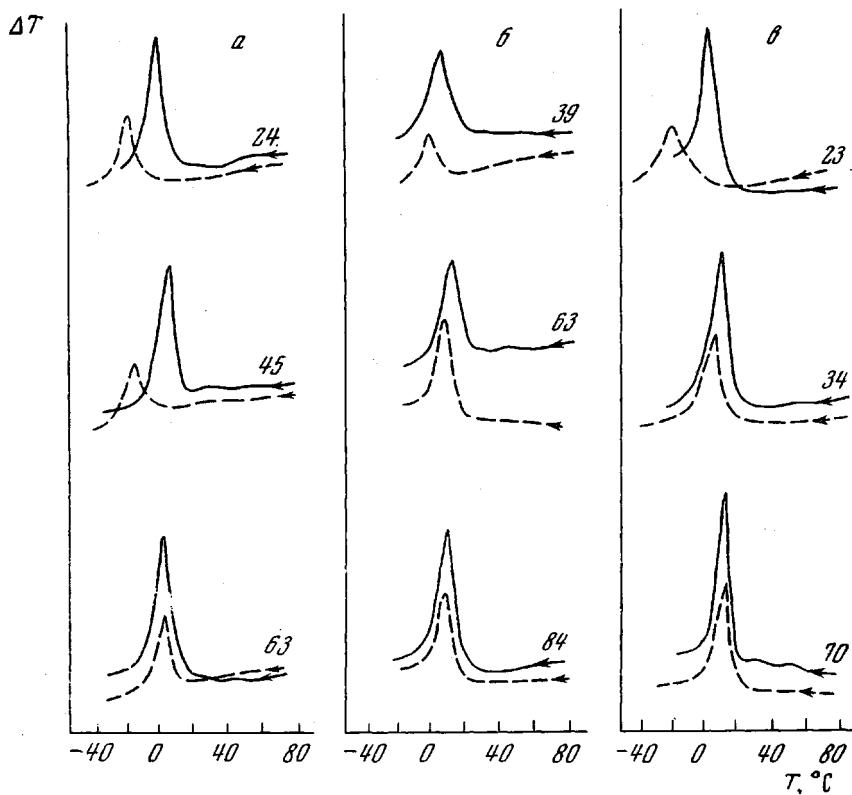


Рис. 7. Термограммы кристаллизации олигомеров (сплошные кривые) и полимеров (пунктирные кривые) диметакрилатолиготетрамиленгликолей (а), диметакрилатолигоэтиленгликольформалей (б) и диметакрилатолигодиэтиленгликольформалей (в)

циента полимеризации олигомеров представлены на рис. 8. (T_{\max} определяли по положению максимума на термограмме.) Как видно из рис. 8, для всех исследованных олигомеров и полимеров хорошо проявляются две области: одна, где наблюдается зависимость T_{\max} от n (при малых значениях n), и вторая, где такой зависимости, практически, не обнаруживается. Постепенное смещение T_{\max} (начиная с некоторого значения n) в сторону более низких температур по мере уменьшения молекулярного веса олигомеров или размеров межузловых цепей в сетчатых полимерах, можно понять в свете современных представлений о кристаллизации олигомеров. Как показали исследования некоторых кристаллических

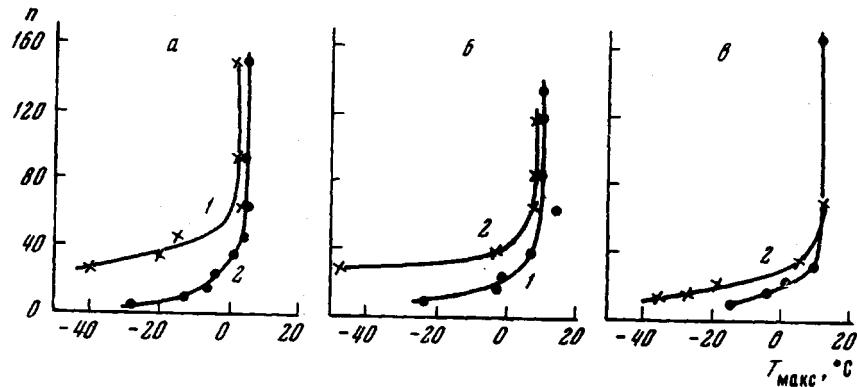


Рис. 8. Зависимость T_{\max} от n для олигомеров (1) и полимеров (2) диметакрилатолиготетраметиленгликоляй (а), диметакрилатолигоэтиленгликольформалей (б) и диметакрилатолигодиэтиленгликольформалей (в)

олигомеров (олигоамидов, полиоксиэтилена) [6–8], толщина кристаллов с ростом цепи олигомеров сначала увеличивается, а потом перестает зависеть от длины цепи. Такая картина объясняется способностью высших представителей олигомеров кристаллизоваться с реализацией складчатой конформации цепей, в то время как низшие олигомеромологи кристаллизуются в форме вытянутых полимерных цепей. При подобном характере кристаллизации не удивительно, что уменьшение длины олигомера (а следовательно, и возможной толщины кристалла) приводит к снижению T_{\max} [9].

Учитывая изложенное выше, можно предположить, что независимость T_{\max} от n должна наступить при таких размерах молекул, при которых возможно складывание цепей. В этом случае толщина кристаллов олигомеров значительного молекулярного веса должна быть не более длины цепи, соответствующей точке перегиба на кривой зависимости T_{\max} от n . Исследование некоторых образцов полимеров методом рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами показало, что в условиях кристаллизации при комнатной температуре для полимеров диметакрилатолиготетраметиленгликоля ($n = 140$), диметакрилатолигоэтиленгликольформала ($n = 70$) и диметакрилатолигодиэтиленгликольформала ($n = 42$) характерны соответственно следующие величины больших периодов: 252, 177 и 151 Å. Так как молекулы политетрагидрофурана кристаллизуются в виде плоского зигзага [10, 11] с длиной структурной единицы, равной 6,1 Å, то по размеру большой период, найденный для полимеров диметакрилатолиготетраметиленгликолов, соответствует длине молекулы или отрезку цепи с $n = 42$. Именно вблизи этого значения обнаруживается перегиб на кривой зависимости T_{\max} от n . Характерно, что для этих полимеров, начиная с $n = 40$, исчезает и зависимость T_c от размера межузловых цепей.

По-видимому, аналогичные закономерности свойственны и олигоацеталиям и их полимерам, однако сделать какие-либо определенные выводы в настоящее время не представляется возможным, так как неизвестны кон-

формации цепей, характерные для кристаллического состояния этих веществ.

Из рис. 8 хорошо видно также, что полимеры со значениями n меньше «критического», равного для изученных типов полимеров 150—200 кинетическим звеньям [12], кристаллизуются при значительно более низких температурах, чем исходные олигомеры. Причина такого отличия, по-видимому, связана с ограничением подвижности кристаллизующихся цепей, защищенных пространственную сетку. В случае кристаллизации в виде вытянутых цепей закрепленные концы олигомерных молекул препятствуют кристаллизации по всей длине, что влечет за собой не только уменьшение толщины кристаллов, но и степень упорядоченности в системе, что подтверждено рентгенографическими исследованиями. Степень кристалличности сетчатых полимеров значительно ниже, чем у исходных олигомеров [13].

Экспериментальная часть

Полимеризационноспособные олигомеры были получены катионной полимеризацией с раскрытием соответствующего цикла (тетрагидрофурана, 1,3-диоксолана, 1,3,6-триоксоканы) при использовании в качестве передатчика цепи ангидрида метакриловой кислоты [13—15]. Молекулярные веса олигомеров определяли по концевым группам и методом обратной эбулиоскопии [16].

Полимеризацию α,ω -диметакриловых производных олиготетраметиленгликолов, олигоэтиленгликольформалей и олигоэтиленгликольформалей осуществляли в присутствии 1% перекиси бензоила для гликоля и 0,5% азобисизобутиронитрила для акеталей. Олигомеры с коэффициентом полимеризации $n \leq 30$ отверждали в условиях адиабатической полимеризации. Полимеризацию олигомеров с большим молекулярным весом осуществляли путем ступенчатого подъема температуры от 70 до 130° для олигомеров тетрагидрофурана, и от 50 до 100° для олигоакеталей с полувремя выдержкой через каждые 10°.

Термомеханическое исследование проводили на приборе [17] в условиях одноосного сжатия образца при постоянном нагружении. Удельная нагрузка при исследовании олигомеров составляла 0,8 кГ/см² и при исследовании сетчатых полимеров 4,0 кГ/см². Толщина образцов составляла 3—4 мм, скорость подъема температуры ~100 град/час. Аморфизацию образцов осуществляли путем нагрева до соответствующей температуры (выше $T_{\text{пл}}$ олигомеров), выдержки при этой температуре и быстрым охлаждением жидким азотом. Для снятия термомеханических кривых аморфизованные образцы переносили из жидкого азота в предварительно охлажденный прибор.

Термографическое исследование проводили на пирометре ФПК-59 при использовании печи с программным регулированием нагрева и охлаждения. Скорость изменения температуры составляла 2 град/мин; навеска образцов 250—300 мг, эталоном служила окись алюминия. Температуру во время опыта контролировали термопарой хромель — копель.

Авторы выражают благодарность Л. А. Фейгину и Н. И. Соссенову за рентгенографические исследования под малыми углами.

Выходы

1. Термомеханическим и термографическим методами исследована кристаллизация α,ω -диметакриловых производных олиготетраметиленгликолов, олигоэтиленгликольформалей, олигодиэтиленгликольформалей и пространственно-сетчатых полимеров на их основе в зависимости от молекулярного веса, или величины межузловых цепей.

2. Показано, что с увеличением длины олигомерного блока до «критического» значения (150—200 кинетических звеньев) как для исходных олигомеров, так и для сетчатых полимеров, полученных из них, температура максимальной скорости кристаллизации возрастает, после чего переходит зависеть от коэффициента полимеризации.

3. На основании сопоставления данных термомеханического исследования, дифференциально-термического и рентгеноструктурного анализов высказано предположение, что независимость способности к кристаллизации полимеризационноспособных олигомеров и соответствующих им сетчатых полимеров от величины олигомерного блока наступает при таких коэффициентах полимеризации, начиная с которых возможно проявление складчатости цепей.

4. Показано, что наличие поперечных связей затрудняет кристаллизацию сетчатых полимеров при величинах межузловых цепей меньше «критических». Несмотря на это, пространственно-сетчатые полимеры регулярного строения способны к кристаллизации при значительных плотностях сшивок.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
27 IX 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, Н. Н. Творогов, Г. В. Королев, Изв. АН СССР, серия химич., 1966, 193; А. А. Берлин, Н. Н. Творогов, Г. В. Королев, Докл. АН СССР, 176, 1073, 1966.
2. Н. Г. Матвеева, Э. С. Панкова, О. Г. Сельская, Докл. АН СССР, 173, 364, 1967.
3. А. А. Берлин, Т. Я. Кефели, Ю. М. Сивергин, Ю. М. Филипповская, И. П. Ивакина, В. Т. Шашкова, Пласт. массы, 1964, № 12, 8; А. А. Берлин, О. Г. Сельская, Пласт. массы, 1964, № 11, 10; А. А. Берлин, Т. Я. Кефели, О. Г. Сельская, Ю. М. Сивергин, Ю. М. Филипповская, Высокомолек. соед., 8, 686, 1966.
4. R. C. Burrows, B. F. Grawe, J. Appl. Polymer Sci., 6, 465, 1962.
5. Б. Я. Тейтельбаум, Докл. АН СССР, 169, 1375, 1966.
6. W. Kern, J. Davidovits, K. J. Rauterkus, G. F. Schmidt, Makromolek. Chem., 43, 106, 1961.
7. H. Zahn, W. Pieper, Kolloid-Z., 180, 97, 1962.
8. J. P. Arlie, P. A. Spegt, A. E. Skoulios, Makromolek. Chem., 99, 160, 1967.
9. Л. Манделькерн, Кристаллизация полимеров, изд-во «Химия», 1966.
10. K. Imada, T. Miyakawa, J. Chatani, N. Todokoro, Makromolek. Chem., 83, 113, 1965.
11. M. Cesari, G. Prege, A. Mazzei, Makromolek. Chem., 83, 196, 1965.
12. Л. Макарук, П. В. Коэлов, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 2, 931, 1960.
13. А. А. Берлин, Н. Г. Матвеева, М. Я. Кушнерев, Э. С. Панкова, Э. С. Мамедова, Высокомолек. соед., A10, 2635, 1968; А. А. Берлин, Н. Г. Матвеева, Э. С. Мамедова, Высокомолек. соед., A9, 1330, 1967.
14. А. А. Берлин, Н. Г. Матвеева, Э. С. Панкова, Высокомолек. соед., A9, 1325, 1967.
15. А. А. Берлин, Н. Г. Матвеева, Э. С. Мамедова, О. Г. Сельская, Высокомолек. соед., A10, 270, 1968.
16. Е. Ю. Бехли, Д. Д. Новиков, С. Г. Энтилис, Высокомолек. соед., A9, 2754, 1967.
17. Б. Л. Цетлин, В. И. Гаврилов, Н. А. Великовская, В. В. Кочкин, Заводск. лаб., 22, 352, 1956.

THERMOMECHANICAL AND THERMOGRAPHIC STUDY OF CRYSTALLIZATION OF DIMETHACRYLIC ESTERS OF OLIGOALKYLENEGLYCOLIS AND OLIGOALKYLENEGLYCOLEFORMALS AND OF NETWORK POLYMERS ON THEIR BASIS

A. A. Berlin, O. G. Sel'skaya, E. S. Pankova,
E. S. Mamedova, N. G. Matveeva

Summary

α,ω -Dimethacrylic esters of oligotetramethyleneglycols, oligoethyleneglycoleformals and oligodiethyleneglycoleformals and their regular network polymers are able to crystallize showing identity of crystalline structure for each type of compounds. X-ray study of oligomers and crosslinked polymers above transition temperature reveals certain order in melted oligomers and polymers. Degree of crystallinity in oligomers is higher than in the polymers with the same length of intraknot segments.