

УДК 541.64:53

ВЛИЯНИЕ НАДМОЛЕКУЛЯРНЫХ ОБРАЗОВАНИЙ В ЖИДКИХ
ОЛИГОМЕРАХ НА КИНЕТИКУ ИХ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
И СВОЙСТВА ОБРАЗУЮЩИХСЯ ВЫСОКОПОЛИМЕРОВ

А. А. Берлин

Развитие химии полимеризационноспособных олигомеров и олигоэфир-акрилатов, в частности, отражает новые возможности направленного регулирования свойств, модификации и переработки полимерных материалов [1].

В связи с этим особо большое значение приобретает вопрос о связи химической природы и физической структуры олигомера с кинетикой его отверждения и свойствами образующихся высокополимеров.

При значительной анизодиаметрии строения, концевом расположении или чередовании реакционных групп в структурно-регулярных жидкых олигомерах могут образовываться упорядоченные области, в которых макромолекулы собираются в пачечные ассоциаты или жидкокристаллические образования. Устойчивость таких надмолекулярных структур определяется временем структурной релаксации (τ_s), зависящим от плотности упаковки макромолекул, величины межмолекулярных сил, вязкости жидкости и внешних условий.

Недавно было показано, что ассоциативная природа жидких олигоалкиленгликольакрилатов и их аналогов оказывает влияние на кинетику их полиреакций и в значительной степени определяет пространственную упорядоченность, структуру и свойства образующихся сетчатых полимеров [2—4].

Роль надмолекулярных образований при полимеризации жидкокристаллических мономеров рассмотрена в работе [5], где была показана высокая скорость полимеризации в температурной области существования смектических структур и повышение пространственного порядка образующихся полимеров винилолеата и ассоциатов *n*-метакрилосибензойной и *n*-цетилбензойной кислот.

Представления о роли «лабильных заготовок» (ассоциатов молекул мономера) в кинетике полимеризации были развиты в работе [6] применительно к спонтанной полимеризации 1,2-диметил-5-винилпиридинийметилсульфата, 1-метил-2-винилпиридинийметилсульфата и 1-метил-4-винилпиридинийметилсульфата.

Вопрос о влиянии «слабых взаимодействий» на кинетику трехмерной полимеризации ранее возник в связи с попыткой объяснения резкого увеличения скорости полимеризации диметакриловых и карбоксиаллилметакриловых эфиров гликолов при увеличении расстояний между функциональными группами мономеров [7].

Впоследствии эти данные были подтверждены и расширены для других типов диакриловых мономеров и олигомеров, что дало основание для рассмотрения условий формирования лабильных заготовок в жидких олигомерах, рассмотрения их влияния на трехмерную полимеризацию и структуру пространственно-сетчатых полимеров [8].

«Лабильные заготовки» и кинетически выгодный порядок. Чувствительность полиреакции к наличию лабильных заготовок, по-видимому, может проявиться, когда время жизни активного центра или переходного состояния τ^* соизмеримо с τ_s . [2, 6—10]. При этом возможны два крайних случая.

1. Расположение реакционных групп в надмолекулярном образовании — «заготовке» — близко к тому, которое может реализоваться в переходном состоянии; иными словами, молекулы полимеризационноспособного вещества расположены в «кинетически выгодном порядке». Тогда, при условии, что $\tau_s \geq \tau^*$, создаются благоприятные условия для течения полимеризации,

так как скорость реакции в упорядоченных областях много больше скорости процесса в областях, где отсутствует порядок.

2. Реакционные группы в молекулярных ассоциатах расположены в кинетически невыгодном порядке, т. е. они достаточно удалены, и, следовательно, их взаимодействие контролируется диффузией. В этом случае, при условии $\tau_s \geq \tau^*$ более реакционноспособные центры расположены в беспорядочных областях, и скорость полимеризации более зависит от вязкости системы и будет возрастать при разрушении надмолекулярных образований.

Кинетически выгодный порядок в расположении реакционных групп упакованного ассоциата, вероятно, может быть

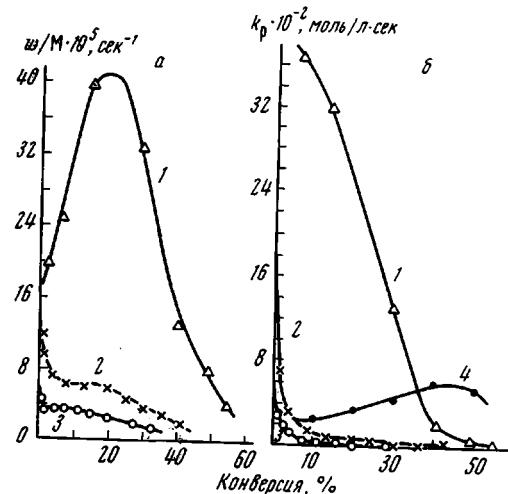


Рис. 1. Зависимость приведенной скорости полимеризации (а) и константы роста (б) от степени конверсии; 65°; 1 — МД; 2 — МГ; 3 — МВ; 4 — ММА

реализован в тех случаях, когда молекула имеет значительную анизотропию формы. Применительно к полиреакционным веществам это значит, что: а) функциональные группы или кратные связи должны находиться на концах длинноцепной молекулы, б) не участвующая в росте полимерной цепи часть молекулы (блок) не должна иметь каких-либо заместителей, препятствующих упаковке в рой или жидкые кристаллы; в) химическая природа и размер блока должны быть такими, при которых межмолекулярные силы могли бы достигать величин, превышающих или хотя бы соизмеримых с величиной kT .

В связи с этим было проведено исследование трехмерной фотоинициированной полимеризации диметакриловых эфиров алкиленгликоляй

общей формулы $\text{CH}_2=\overset{\text{CH}_2}{\text{C}}-\text{COO}(\text{CH}_2)_n\text{OCOC}=\text{CH}_2$ с $n = 2, 4, 6, 8, 10$ и олигоэфиракрилата — α, ω -диметакрилат-бис-(триэтиленгликоль)фталата:



Фотополимеризацию изучали дилатометрическим и термометрическим методами с применением в качестве фотосенсибилизаторов азо-бис-изобутиронитрила и бензила [2, 10].

Как видно из рис. 1 и табл. 1, начальная скорость ($w_0 / [M]$) и константа роста цепи (k_p) при фотополимеризации резко возрастают с увеличением длины молекулы диметакриловых эфиров. Константа обрыва цепи (k_o), приведенная к нулевой конверсии, не зависит от типа диметакрилового эфира (образцы 2, 5, 8 и 11 табл. 1) и не дает ожидаемой корреляции с вязкостью полимеризуемых систем при увеличении степени превращения

(образцы 9, 10, 12 и 13). Кроме того, бросается в глаза тот факт, что приведенные к нулевой конверсии значения w/M и k_p и $k_o^{1/2}$ для МГ, МД и α,ω -диметакрилат-бис-(триэтиленгликоль)фталата (МГФ-9) превышают в 2–3 раза эти величины для продукта полимеризации метилметакрилата при 50–60%-ной степени превращения, т. е. когда вязкость реакционной среды и диффузионные затруднения заведомо выше.

Из рис. 1 следует, что для МБ и МГ наблюдается резкий спад скорости полимеризации на начальных глубинах с последующим ее увеличением. Резкий рост w/M и k_p для алкилендиметакрилатов становится особенно значительным при наличии между метакрилатными группами шести и бо-

Таблица 1

Некоторые данные по полимеризации диметакриловых эфиров *
(Фотоинициатор бензил (0,2%) [2,8] 25° (образцы 1–10, 12 и 13) и 30,6° (образец 11))

Образец, №	Вещество	Степень превращения, %	$w/M \cdot 10^5$, сек ⁻¹	k_p , л/моль·сек	$k_o^{1/2}$, л/моль·сек
1	Метилметакрилат [17] (ММА)	50	0,2	300	—
2	Диметакрилат бутиленгликоля (МБ)	0	3,8	600	$8 \cdot 10^{-5}$
3	То же	5	4,0	112	$2,3 \cdot 10^{-4}$
4	»	30	33,0	17	$8,3 \cdot 10^{-2}$
5	Диметакрилат гексаметиленгликоля (МГ)	0	13,0	1200	$6,2 \cdot 10^{-5}$
6	То же	5	7,0	245	$3,7 \cdot 10^4$
7	»	30	4,0	26	$4,3 \cdot 10^3$
8	Диметакрилат декаметиленгликоля (МД)	0	16,0	1880	$4,2 \cdot 10^6$
9	То же	5	24,0	1400	$1,5 \cdot 10^5$
10	»	30	29,0	840	$2,5 \cdot 10^4$
11	Диметакрилат-бис-(диэтиленгликоль)-фталата (МГФ)	0	20,0	2470	$4,8 \cdot 10^5$
12	То же	5	24,0	2300	$2,7 \cdot 10^5$
13	»	30	54,0	1750	$3,2 \cdot 10^4$

* Для ММА при $\alpha = 0\%$ $k_p = 305$ л/моль·сек при 25°; кинетику полимеризации МБ, МГ, МД и МГФ определяли методами прецизионной дилатометрии и термометрии; молекулярные веса исходных веществ: ММА – 100, МБ – 226, МГ – 244, МД – 300, МГФ – 566; вязкость, сп. град.: ММА – 50, МБ – 4,0; МГ – 4,9; МД – 7,7; МГФ – 51.

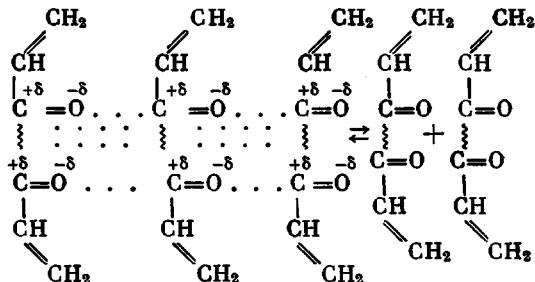
лее метиленовых групп (МГ, МД) и еще более возрастает при переходе к олигомерным аналогам, например, типа МГФ-9 (образцы 8 и 11). Последний характеризуется анизодиаметрией формы молекул и содержит олигоэфирный блок из 26 атомов, включающий полярные группы и бензольное кольцо.

Как видно из приведенных данных, константа роста указанных соединений для начальных и средних степеней превращения в 5–10 раз превышает k_p для метилметакрилата, хотя истинная реакционноспособность метакрилатного радикала и двойной связи диметакриловых эфиров не зависит от природы гликолевого или сложноэфирного остатка.

Наблюдаемые факты невозможно объяснить ни с позиции диффузионных представлений, учитывающих влияние вязкости на кинетику трехмерной полимеризации [1], ни с позиций представлений о реакционноспособности функциональных групп и радикалов. Однако это делается понятным, если основываться на рассмотренных выше соображениях о влиянии надмолекулярных образований в жидкостях на кинетику полиреакций.

По-видимому, при увеличении расстояния между концевыми акрилатными группами анизодиаметрических диметакрилатов увеличивается меж-

молекулярное взаимодействие структурных блоков за счет дисперсионных сил (α,ω -алкилендиметакрилаты) или сил дипольного взаимодействия (α,ω -олигоэфирдиметакрилаты и их аналоги). Так как анизодиаметрия структуры и гибкость таких молекул благоприятствует их плотной упаковке, в жидкости реализуется образование пачечных ассоциатов-роев, по своей структуре напоминающих надмолекулярные образования жидких кристаллов, например



В таких заготовках двойные связи акриловых групп сближены и находятся в кинетически выгодном порядке, и при $\tau_s \geq \tau^*$ они окажут влияние на скорость полимеризации.

Принимая в нашем случае $k_p \approx 1000 \text{ л/моль}\cdot\text{сек}$, получим $\tau^* = 10^{-5} \text{ сек}$. Таким образом, для выполнения указанного условия времена релаксации надмолекулярных образований должны быть порядка 10^{-4} — 10^{-5} сек . Такие значения времен релаксации наблюдаются для жидкокристаллических систем [10, 11] и реально достижимы для ассоциатов анизодиаметрических молекул вязких жидкостей.

Увеличение структурного порядка в ряду МБ — МД видно из рентгенограмм этих соединений. Оказалось, что при увеличении длины алкиленового блока уменьшается ширина галло и появляются четкие рефлексы, указывающие на упорядочение молекул жидкости [2, 8].

В связи с вышесказанным интересно отметить, что при исследовании фотополимеризации бутилен- и гексаметилендиметакрилатов мы обнаружили эффект влияния вибрации (50 Гц) реакционного сосуда на кинетику полимеризации. Оказалось, что при включении вибратора скорость процесса понижается, а после выключения увеличивается. По-видимому, в таких жидкостях вибрация нарушает порядок расположения ассоциатов анизодиаметрических молекул и этим оказывает влияние на кинетику полимеризации. Наблюдавшийся «вибро-кинетический» эффект наводит на мысль о возможной роли тиксотропии в химических процессах. Эти вопросы находятся в начальной стадии исследования.

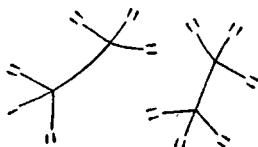
Кинетически невыгодный порядок. Как указывалось, выполнение условия $\tau_s \geq \tau^*$ является необходимым, но недостаточным условием для аномально быстро протекающих полиреакций, так как для этого необходима благоприятная упаковка реакционных групп в заготовке (кинетически выгодный порядок).

При нарушении последнего условия и $\tau_s \geq \tau^*$ кажущаяся реакционноспособность в надмолекулярном образовании ввиду пространственных трудностей меньше, чем в областях с беспорядочным расположением реагента (кинетически невыгодный порядок).

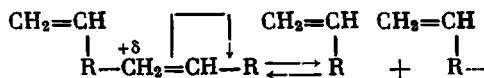
Не рассматривая внутримолекулярных стерических трудностей, могущих влиять на кажущуюся реакционноспособность, попытаемся выявить некоторые структурные факторы, затрудняющие кинетически выгодное расположение полимеризационноспособных групп. Для этого рассмотрим следующие три случая.

а. Полимеризационноспособные группы находятся в местах разветвления или на концах разветвлений молекулы мономера или олигомера. Для таких структур затрудняется или исключается возможность упорядочен-

ного расположения реакционных групп в «заготовке» вне зависимости от анизодиаметрии формы молекул, например



б. Молекула анизодиаметрична, но состоит из электронно-донорного блока и электронно-акцепторных реакционноспособных групп (или наоборот). Тогда создаются благоприятные условия для образования «л-комплексных ассоциатов» или автокомплексов с переносом заряда (авто-КПЗ), в которых реакционные группы встречают неактивный блок



в. Исследуемое вещество анизодиаметрично, но обладает значительной молекулярной неоднородностью. В таких системах кинетически выгодный порядок расположения полимеризационноспособных групп затруднен ввиду малой вероятности их встреч, особенно при концевом расположении.

В настоящее время не имеется данных, позволяющих получить полную информацию о физической структуре и кинетике полимеризации вещества, в которых может реализоваться тот или иной тип ближнего по-

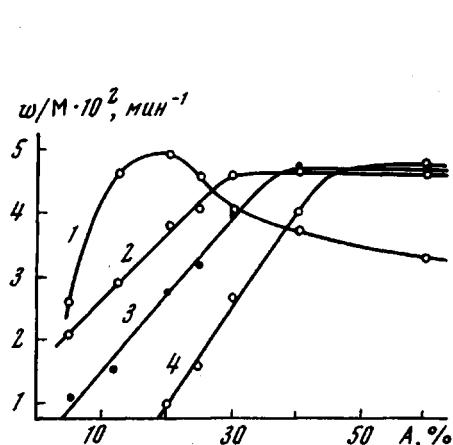


Рис. 2. Зависимость приведенной скорости полимеризации гексаметакрилат-бис-(пентаэритрит)адипината от концентрации толуола (A) в полимеризационной смеси; 65°; 1,5% перекиси бензоила. Степень конверсии: 1 — 2,5; 2 — 25; 3 — 35; 4 — 50%

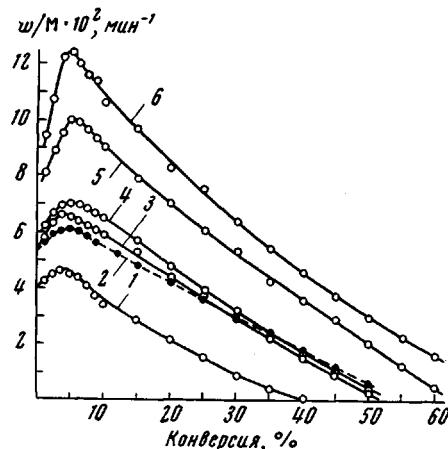


Рис. 3. Влияние растворителей на скорость полимеризации гексаметакрилат-бис-(пентаэритрит)адипината; 65°; 1,5% перекиси бензоила.

Концентрация растворителей: 1 — 6%, 2 — 24%; 1, 4 — толуол; 2 — бутилацетат; 3 — хлорбензол; 5 — диметилформамид; 6 — формамид

рядка. Тем не менее экспериментальные факты, полученные при исследовании трехмерной полимеризации разветвленных и молекулярно-дисперсных олигоэфиракрилатов, позволяют получить некоторое подтверждение вышесказанного.

Так было показано, что при полимеризации разветвленных олигоэфиракрилатов типа α, ω -триметакрил-бис-(пентаэритрит)адипината выявляется ряд специфических особенностей, не характерных для полимеризации линейных диметакрилатов типа [12, 13]. Оказалось, что начальные скорости трехмерной полимеризации α, ω -триметакрил-бис-(пентаэритрит)ади-

пината (ПЭА) и его структурных аналогов резко возрастают при введении малых количеств растворителей, а при дальнейшем разбавлении проходят через максимум и затем падают, подчиняясь общей закономерности (рис. 2). Скорости на средних и больших глубинах после некоторого возрастания достигают постоянной величины.

При проведении полимеризации в разных растворителях (толуол, хлорбензол, бутилацетат, формамид, диметилформамид) во всех случаях наблюдалось повышение начальной скорости процесса: в зависимости от растворителя меняется лишь величина этого повышения, причем наибольший эффект вызывают растворители с высокими значениями дипольного момента и диэлектрической проницаемости (рис. 3). Кроме того, если повышение начальной скорости полимеризации при разбавлении ПЭА толуолом имеет место до концентрации последнего 20%, то при разбавлении диметилформамидом — до 50%; при этом скорость полимеризации на больших глубинах превращения монотонно возрастает. Обращают на себя внимание аномально высокие значения эффективной энергии активации ПЭА на начальных стадиях полимеризации (28 ккал/моль). В присутствии растворителя энергия активации резко уменьшается, достигая значений, известных для метилметакрилата и анизодиаметрических олигоэфир-акрилатов с гибкими сложноэфирными мостиками ($E_a = 17-20$ ккал/моль) (рис. 4). По-видимому, ограниченная подвижность отдельных молекул ассоциированного разветвленного олигомера ПЭА уменьшает доступность двойных связей. В этом случае высокая вязкость системы, в отличие от α,ω -диметакриловых эфиров и олигоэфиров [1], не благоприятствует полимеризации, а затраты энергии на диссоциацию завышают значения $E_{\text{эфф}}$ уже на начальных стадиях процесса (кривые 1 и 4, рис. 4).

Введение растворителей приводит к ослаблению межмолекулярного взаимодействия ПЭА и благоприятствует разрушению ассоциативных «заготовок», а следовательно, к повышению кажущейся реакционнспособности олигомера.

При оценке действия растворителя на более глубоких стадиях превращения следует учитывать как распад ассоциатов и повышение подвижности молекул олигомера, так и пластифицирующее действие растворителя на полимер, повышающее подвижность реакционных групп трехмерного каркаса.

Основываясь на сказанном, легко уяснить причину резкого повышения эффективности действия растворителей с ростом их полярности (рис. 3), так как при этом достигается более полная диссоциация ассоциатов полярных молекул.

Рассмотренные данные и представления о роли надмолекулярных образований жидкостей в кинетике полимеризации близки к гипотезе о влиянии структурных заготовок в твердых кристаллах мономеров при их полимеризации вблизи фазовых переходов [14—16].

Рис. 4. Зависимость эффективной энергии активации от глубины превращения при полимеризации гексаметакрилат-бис-(пентаэритрит)-адипината:

1 — без растворителя, 2 — 20% толуола, 3 — 20% диметилформамида; 4 — диметакрилаттриэтиленгликоля (без растворителя)

Однако в нашем случае представления о роли заготовки распространяются на область жидкого состояния при температурах, превышающих фазовый переход, причем границы этой области определяются реальными условиями и, в частности, строением молекул и силами их межмолекулярного взаимодействия.

Необходимость учета релаксационных и диффузионных явлений в жидких мономерах и олигомерах определяет специфику протекания поли-

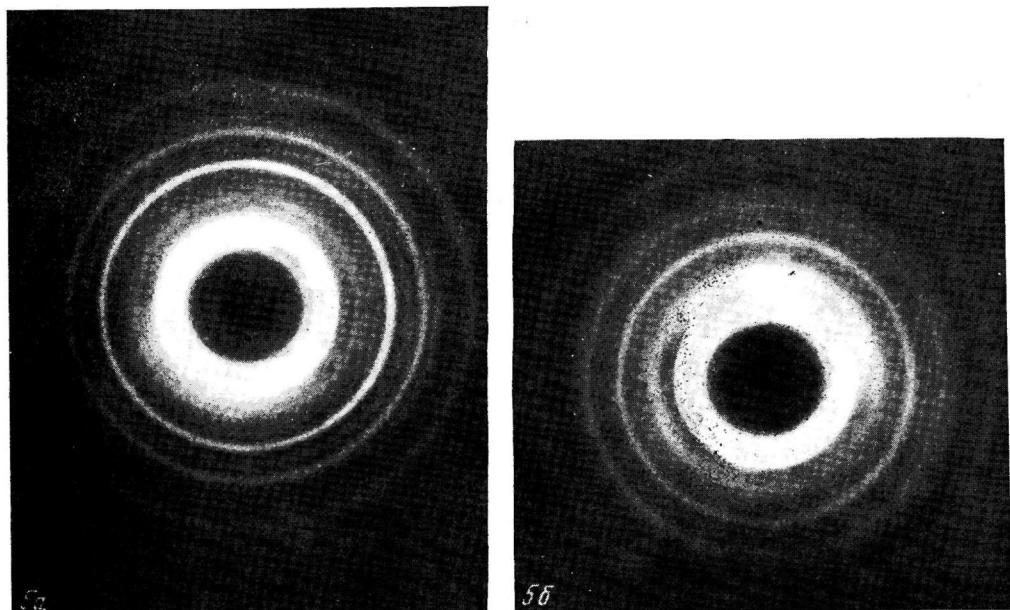


Рис. 5. Рентгенограммы диметакрилатолиготетраметиленгликоля ($\bar{M}_n = 5900$) (а) и сетчатого полимера на его основе (б)

реакций в упорядоченной жидкой фазе и позволяет предвидеть возможности перехода в твердый полимер. Последнее практически исключается при твердофазной полимеризации, где протекание полимеризации обусловливает ряд явлений, нарушающих порядок кристаллической системы. Поэтому можно полагать, что для получения полимеров упорядоченной структуры более перспективно овладеть переходом организованная жидкость — полимер.

Сохранение ближнего порядка жидкости в сетчатом полимере при полимеризации олигомеров. Из вышеприведенных соображений в экспериментальных данных о влиянии кинетики выгодного порядка надструктурных образований на кинетику полимеризации следует вывод о возможности сохранения ближнего порядка полимеризующейся жидкости в твердом полимере. В случае многофункциональных олигомеров фиксирование молекулярной заготовки должно было бы реализоваться в пространственно-сетчатую структуру полимера. Для выяснения этого перехода представлялось интересным проследить влияние величины и природы блока на структуру и свойства олигомеров и пространственно-сетчатых полимеров на их основе. В качестве объектов были синтезированы и исследованы α, ω -диметакрилатолиготетраметиленгликоли (МТГ): $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COO} \times \times [(\text{CH}_2)_n\text{O}]_n\text{CO}(\text{CH}_3)\text{C} = \text{CH}_2$ (где $n = 5-210$, $M_n = 500-15\,300$), α, ω -диметакрилатолигоэтиленгликольформали (МЭФ): $\text{CH} = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COO} \times \times [(\text{CH}_2)_n\text{OCH}_2\text{O}]_n\text{CO}(\text{CH}_3)\text{C} = \text{CH}_2$ ($n = 7-98$; $M_n = 650-12\,800$) и α, ω -диметакрилатолигодиэтиленгликольформали (МДФ): $\text{CH}_2 = = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}[(\text{CH}_2)_n\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{OCH}_2\text{O}]_n\text{CO}(\text{CH}_3)\text{C} = \text{CH}_2$ ($n = 4-55$; $M_n = 600-10\,600$) [17, 18]. Исследование инициированной термополимеризации МТГ проводили в расплаве при $50-70^\circ$. Для инициированной полимеризации МТГ применяли перекисные инициаторы (перекись бензоила, дициклогексилперкарбонат), а для диметакрилатов олигоалкиленгликольформалей (МЭФ, МДФ) — азо-бис-изобутиронитрил.

Было установлено, что исследованные олигомеры, как и другие типы диметакриловых мономеров и олигоэфиров, полимеризуются с автоускорением и что увеличение длины молекулы и введение эфирных связей обуславливает увеличение глубины превращения вследствие повышения гибкости трехмерного каркаса [1].

Наряду с этим, для исследованных веществ характерно увеличение приведенных к нулевым конверсиям скоростей полимеризации ($w_0 / [M]$) при увеличении M_n и завышение эффективных энергий активации при нулевых и малых глубинах превращения, возрастающее с ростом полярности олигомерного блока. Так, для МТГ с $M_n = 1100$ и 2580 $E_{\text{ф}} = 25,5$ ккал/моль, а для МЭФ — $27,5$ ккал/моль. Завышение значения эффективных энергий активации, по-видимому, связано с диффузионными трудностями, лимитирующими полимеризацию в неупорядоченных областях.

Сетчатые полимеры диметакриловых производных олиготетраметиленгликолей с $\bar{n} < 60$, олигоэтиленгликольформалей $\bar{n} \leq 30$ и олигодиэтиленгликольформалей с $\bar{n} \leq 17$ являются прозрачными, относительно упругими веществами. Полимеры, полученные из олигомеров с n выше указанных значений, представляют собой жесткие непрозрачные материалы, превращающиеся в прозрачные и эластичные выше температуры плавления. Полимеры нерастворимы в органических растворителях.

Рентгеноскопические исследования [3, 18—21] показали, что рентгенограммы наиболее низкомолекулярных жидких олигомеров с $n < 10$ и полимеров на их основе при 20° характеризуются диффузным отражением. Рентгенограммы олигомеров с коэффициентами полимеризации 60, 30 и 17 и их полимеров характерны для высокоупорядоченных кристаллических систем (рис. 5).

При низкотемпературной кристаллизации ($< 20^\circ$) возможен переход к высокому порядку для полимеров, полученных из олигомерных веществ с $n \leq 17$.

Исследованием межплоскостных расстояний на рентгенограммах α , ω -диметакриловых олигоэфиров и олигоэфирацеталей установлено, что эти олигомеры и соответствующие им сетчатые полимеры кристаллизуются с образованием кристаллов с одинаковым строением, свойственным для каждого типа олигомера. При этом оказалось, что межплоскостные расстояния хорошо совпадают с таковыми для олигомерных аналогов, не содержащих метакриловых групп. Так, например, анализ интенсивностей (I) и межплоскостных расстояний (d) для α , ω -диметакрилатолиготетраметиленгликолей (МТГ) и олиготетраметиленгликоля [22] показал общность характера рентгенограмм этих соединений. Это свидетельствует о том, что упаковка макромолекул в кристалле и расплаве, в основном, определяется не концевыми группами, а природой олигомерного блока и, следовательно, связана с межмолекулярным взаимодействием анизодиаметричной части молекулы.

Как видно из табл. 2, более полярные диметакриловые эфиры олигоацеталей и их полимеров способны кристаллизоваться при более низких значениях молекулярных весов, чем диметакрилатолиготетраметиленгликоли.

Как кристаллические олигомеры, так и полученные из них сетчатые полимеры способны к образованию упорядоченных надмолекулярных структур — сферолитов.

Рентгеноструктурные исследования под малыми углами некоторых образцов полимеров показывают наличие дифракционных максимумов. Найденные значения больших периодов для полимеров на основе МТГ, МЭФ и МДФ равны соответственно: 252, 177 и 151 Å, что отвечает при допуске структуры зигзага отрезкам цепи, содержащим 42, 30 и 16 звеньев соответственно. Эти значения близки к значениям коэффициентов полимеризации исследованных олигомеров. Таким образом, получаем дополнительное подтверждение положения о том, что кристаллический порядок определяется характером упаковки олигомерных блоков.

Исследование олигомеров и их полимеров при повышенных температурах показало, что положение диффузных отражений на рентгенограммах расплавленных олигомеров и полимеров на их основе совпадает (в пределах точности измерения) с межплоскостными расстояниями соответствующих максимумов, характерных для кристаллического состояния. Такое совпадение найдено для МТГ, МЭФ и МДФ различных молекулярных весов и даже при температурах, на 50—100° превышающих температуру фазового перехода.

Таким образом, исследование олигомеров и спицких полимеров при температурах вблизи или выше их температур плавления позволило установить наличие общего порядка в жидких расплавленных олигомерах и аморфных сетчатых полимерах.

Порядок в аморфных олигомерах обеспечивается благодаря сильному межмолекулярному взаимодействию, в результате чего образуются упорядоченные заготовки, движение молекул в которых затруднено вследствие сильных дицюль-дипольных взаимодействий. В процессе полимеризации, благодаря возникновению химических связей, осуществляется фиксирование в сетчатом полимере ассоциативного порядка, существовавшего в жидкости, при этом формирование спицкого полимера осуществляется при температурах значительно выше фазовых переходов. Зафиксированный порядок обеспечивает, по-видимому, идентичность кристаллических решеток олигомера и полимера и значительную степень кристалличности сетчатых полимеров регулярного строения.

При формировании спицких полимеров полимеризацией олигомеров в разбавленных растворах, где ассоциативный порядок нарушен, образуются пространственно-сетчатые полимеры, резко отличающиеся пространственным порядком от полимеров, полученных в отсутствие растворителей [19, 20].

Данные рентгенографического исследования полностью соответствуют результатам исследования ИК-спектров синтезированных олигомеров и полимеров. Так, при кристаллизации диметакриловых эфиров олигоалкиленгликольформалей и полимеров на их основе в области валентных колебаний метиленовых групп наблюдается пять полос поглощения при 1450 , 1425 , 1440 , 1460 и 1485 cm^{-1} . Такое расщепление полос поглощения отсутствует в исходном мономере (например диоксолане) и низших олигомерах, но проявляется в олигомерах и полимерах с увеличением коэффициента полимеризации ($\bar{n} \geq 37$). При температурах выше температуры плавления число полос уменьшается с пяти до трех (1425 , 1485 и 1440 cm^{-1}).

Так как наблюдаемое расщепление полос, по-видимому, связано с межмолекулярным взаимодействием CH_2 -групп, то можно утверждать, что в кристаллах и надмолекулярных образованиях расплавов реализуется вза-

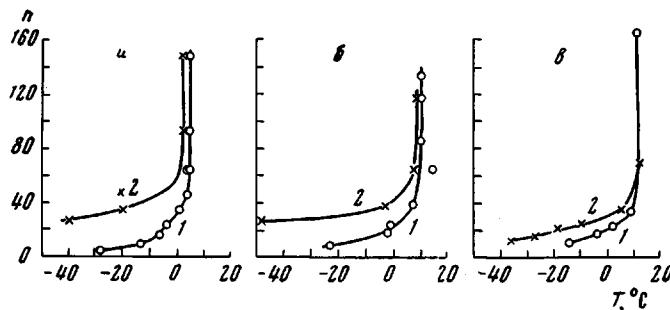


Рис. 6. Зависимость температур максимальной скорости кристаллизации от коэффициента полимеризации (\bar{n}) для олигомеров (1) и сетчатых полимеров на их основе (2):

a — диметакрилатолиготетраметиленгликоли, *b* — диметакрилатолигогтилентгликольформали, *c* — диметакрилатолигодиэтиленгликольформали.

модействие олигомерных блоков и что при температурах выше фазового перехода существуют упорядоченные области. Сохранение ближнего порядка в расплавах высокомолекулярных соединений недавно было показано в работе [23].

О кристаллизации и некоторых свойствах олигомеров и пространственно-упорядоченных сетчатых полимеров на их основе. Зависимость температуры максимальной скорости кристаллизации (T_{\max}) от коэффициента полимеризации олигомеров представлена на рис. 6 (T_{\max} определяли по положению максимума на термограмме). Как видно, для всех исследованных олигомеров и полимеров хорошо проявляются две области: одна, где наблюдается зависимость T_{\max} от \bar{n} (при малых значениях \bar{n}), и вторая, где такой зависимости не обнаруживается. Постепенное смещение T_{\max} (начиная с некоторого значения \bar{n}) в сторону более низких температур по мере уменьшения молекулярного веса олигомеров или размеров межузловых цепей в сетчатых полимерах может быть понято в свете современных представлений о кристаллизации олигомеров. Как показали исследования некоторых кристаллических олигомеров (олигоамидов, полиоксиэтилена [24–26]), толщина кристаллов с ростом цепи олигомеров сначала увеличивается, а потом перестает зависеть от длины цепи. Такая картина объясняется способностью высших представителей олигомеров кристаллизоваться в виде складчатых цепей, в то время как низшие олигомергомологи кристаллизуются в виде вытянутых цепей. При подобном характере кристаллизации не удивительно, что уменьшение длины олигомера (а, следовательно, и возможно толщины кристалла) приводит к понижению T_{\max} [20, 21].

Учитывая вышеизложенное, можно предположить, что независимость T_{\max} от \bar{n} должна наступить при таких размерах молекул, при которых возможно складывание цепей. В этом случае толщина кристаллов олиго-

меров значительного молекулярного веса должна быть не более длины цепи, соответствующей точке перегиба на кривой зависимости T_{\max} от \bar{n} .

Исследование некоторых образцов полимеров методом рассеяния рентгеновых лучей под малыми углами показало, что в условиях кристаллизации при комнатной температуре для полимеров МТГ ($n = 140$), МЭФ ($n = 70$), МДФ ($n = 42$) характерны, соответственно, следующие величины больших периодов: 252, 177 и 151 Å. Так как молекулы политетрагидрофурана кристаллизуются в виде плоского зигзага с длиной структурной единицы, равной 6,1 Å [22, 25], то по размеру большой период, найденный для полимеров диметакрилатолиготетраметиленгликолей, соответствует длине молекулы или отрезку цепи с $\bar{n} = 42$. Именно вблизи этого значения обнаруживается перегиб на кривой в зависимости T_{\max} от \bar{n} . Характерно, что для этих полимеров, начиная с $\bar{n} = 40$, исчезает и зависимость T_{\max} от размера межузловых цепей.

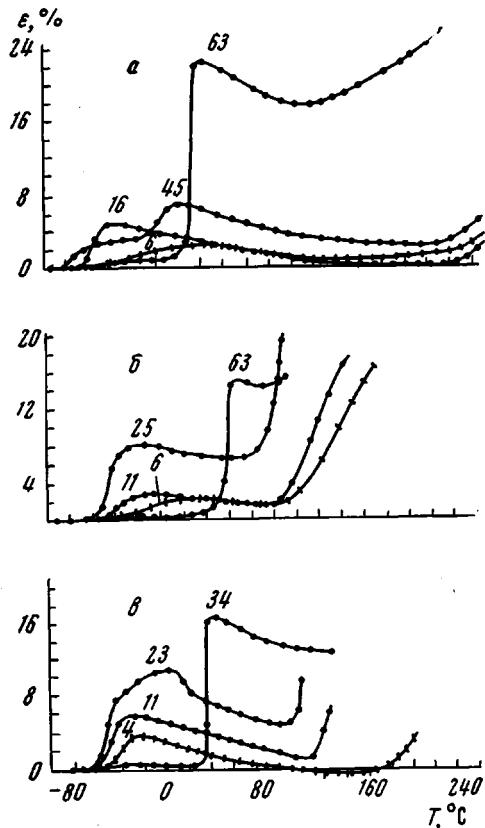


Рис. 7. Термомеханические кривые сетчатых полимеров диметакрилатолиготетраметиленгликолей (а), диметакрилатолигоэтиленгликольформалей (б) и диметакрилатолигодиэтиленгликольформалей (в). Здесь и на рис. 8 цифры у кривых — величина коэффициента полимеризации n

лических полимеров является их способность плавиться, не переходя в вязкотекучее состояние, как это имеет место для полимеров линейного или разветвленного строения.

Как видно из рис. 7, изменение термомеханических характеристик полимеров на основе всех трех типов олигомеров имеет общую закономерность. При небольших значениях \bar{n} с увеличением коэффициента полимеризации олигомера наблюдается закономерное смещение температуры стеклования T_c в область более низких температур и одновременное увеличение деформаций. При более высоких \bar{n} , начиная с некоторого «критического» значения, подобное различие исчезает. Такие полимеры представляют собой кристаллические продукты и переходят в высокоэластическое состояние лишь в области температуры плавления соответствующего олигомера. Для полимеров МТГ предел, к которому стремится T_c , составляет -80° , а для полимеров МЭФ и МДФ -60° .

Меньшие скорости кристаллизации при низких температурах и более высокие значения T_c олигоацеталей связаны, по-видимому, с большей же-

сткостью цепей, обусловленной сильными межмолекулярными взаимодействиями полярных группировок. Следует отметить также, что для всех типов полимеров повышение T_c с увеличением частоты сегки обусловлено как уменьшением величины межузловых цепей, так и увеличением жесткости всей системы за счет полиметакрильных цепей.

Легко кристаллизующиеся полимеры практически не могут быть исследованы в аморфном состоянии. Как только в процессе термомеханического исследования аморфизированные образцы достигают T_c , начинается про-

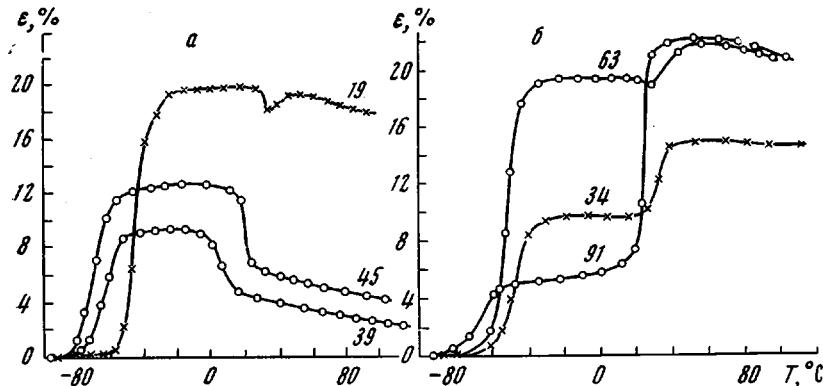


Рис. 8. Термомеханические кривые аморфизированных сетчатых полимеров:

а — диметакрилатолиготетраметиленгликольформали с $n = 39$ и 45 и диметакрилатолигоэтиленгликольформаль с $n = 19$, температура аморфизации 100 и 80° , время 60 мин.; б — диметакрилатолиготетраметиленгликоль с $n = 91$; диметакрилатолигоэтиленгликольформали с $n = 63$ и диметакрилатолигодиэтиленгликольформуль с $n = 34$, температура аморфизации 80° , время 60 мин.

цесс кристаллизации. При этом на термомеханических кривых фиксируются необратимые, связанные с «ожестчением» образцов деформации, область которых распространяется вплоть до температур плавления закристаллизовавшихся участков межузловых цепей. При прохождении через температурный интервал плавления в полимерных сетках начинают про-

Таблица 2

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

Олигомер	Мол. вес олигомера	Степень кристалличности, %	
		олигомера	полимера
Диметакрилатолиготетраметиленгликоли (МТГ)	3 400	57	0
	4 700	60	38
	10 800	74	48
	17 000	76	43
Диметакрилатолигоэтиленгликольформали (МЭФ)	1 900	53	0
	2 900	75	26
	6 000	80	48
	7 600	83	53
Диметакрилатолигодиэтиленгликольформали (МДФ)	1 440	69	0
	2 100	—	20
	2 900	—	26
	3 600	70	42
	5 000	74	47

являться обратимые деформации, обусловленные переходом в высокоэластичное состояние (рис. 8, а).

На рис. 8, б обращает на себя внимание развитие больших деформаций при T_c и незначительных при плавлении у полимера МЭФ. Такой характер кривой обусловлен, по-видимому, двумя обстоятельствами: небольшой скоростью кристаллизации в области T_c и происходящими вблизи темпе-

ратуры плавления процессами рекристаллизации и релаксации цепей за-
кристилизованных в напряженном состоянии при низких температурах.
В пользу процесса рекристаллизации при нагревании свидетельствуют
также термометрические и рентгенографические исследования.

По-видимому, влиянию тех же факторов следует приписать и изменение
характера термомеханических кривых полимеров МТГ при переходе
к более густым сеткам (рис. 8, б). Хотя в процессе термомеханического
исследования идет кристаллизация и развитие необратимых деформаций,
подъема, связанного с плавлением кристаллических областей, не наблю-
дается. Видимо, уменьшение размеров межузловых цепей затрудняет кри-
сталлизацию аморфированного полимера при низких температурах, а про-
цессы рекристаллизации и релаксации, которые протекают практически
одновременно с плавлением, меняют вид термомеханической кривой. По-
сле резкого изменения хода кривой начинают проявляться обратимые де-
формации. Следует отметить, что такая картина наблюдается лишь у
аморфированных образцов, в то время как для образцов, выдержанных
при комнатной температуре, рекристаллизация в процессе термомехани-
ческих испытаний практически не обнаруживается.

Заключение

Рассмотренные закономерности показывают влияние надмолекулярных
образований в жидких мономерах и олигомерах на кинетику трехмерной
полимеризации и свойства сетчатых полимеров.

Особенно велика роль таких заготовок в олигомерных веществах, когда
реализуются значительные межмолекулярные силы, макромолекулы при-
обретают более высокую гибкость, а система — сравнительно высокую
вязкость. Поэтому при плавлении олигомеров, подобно тому, как это наб-
людается для высокополимеров, надмолекулярные образования могут со-
храняться при температурах значительно выше фазового перехода. При
этом не обязательно, чтобы они образовали мезоморфную жидкокристал-
лическую fazу.

В зависимости от химической природы, строения и характера упаков-
ки олигомерных молекул в заготовке и соотношения времен жизни актив-
ного центра (или переходного состояния) и времени релаксации надмоле-
кулярных образований, представляется возможным в широких пределах
изменять кинетику полиреакции и влиять на структуру и свойства образ-
зующегося из олигомеров высокополимерного вещества.

Учитывая сказанное, легко предвидеть, что при заданном типе жидко-
го олигомера его молекулярная структура может изменяться при введении
веществ, способных сольватировать олигомерный блок, образовывать с ним
комpleksы или адсорбировать молекулы олигомера на границе раздела
твердое тело — жидкость. В первом случае создаются условия перехода
от порядка к беспорядку, а во втором и третьем — в обратном направле-
нии.

Особенно большие возможности открывает направленное регулирова-
ние надмолекулярных образований в жидких олигомерах для синтеза про-
странственно-упорядоченных и кристаллизующихся пространственно-сет-
чатых полимеров. В этом случае становится возможным прямой переход
от жидкого вещества к полимерному материалу, физико-механические
свойства которого могут резко изменяться в широких пределах в зависи-
мости от условий механической и тепловой обработки. Эта особенность
кристаллических сетчатых полимеров позволит создать новые методы пе-
реработки и модификации полимерных материалов.

Выводы

1. На примере длинноцепочечных мономеров и олигомеров с концевы-
ми реакционноспособными группами (диметакриловые эфиры алкиленгли-
колей ($C_4 - C_{10}$), бис-(триэтиленгликоль)фталата, олиготетраметиленгли-

колей и олигоэтиленгликольформалей (мол. вес 500—2500), а также разветвленного бис-(trimетакрилатпентаэритрит)адипината показано влияние кинетически выгодного и кинетически невыгодного (в последнем случае) порядка в жидкости на кинетику полимеризации.

2. Прослежена зависимость некоторых свойств пространственно-упорядоченных сетчатых полимеров от структуры и молекулярного веса исходных диметакрилатолиготетраметиленгликолей и диметакрилатолигоэтиленгликольформалей.

Институт химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
29 VII 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, Т. Я. Кефели, Г. В. Королев, Полиэфирацраты, изд-во «Наука», 1967.
2. А. А. Берлин, Н. Н. Творогов, Г. В. Королев, Докл. АН СССР, 170, 1073, 1966; Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1966, 195.
3. Н. Г. Матвеева, Э. С. Панкова, О. Г. Сельская, Докл. АН СССР, 173, 364, 1967.
4. А. А. Берлин, О. Г. Сельская, Э. С. Панкова, Э. С. Мамедова, Н. Г. Матвеева, Высокомолек. соед., А10, 2642, 1968.
5. Ю. Б. Америк, Б. А. Кренцель, П. П. Константинов, Докл. АН СССР, 165, 5, 1965.
6. В. А. Кабанов, Сб. Кинетика и механизм образования и превращения макромолекул, изд-во «Наука», 1968, стр. 25.
7. А. А. Берлин, Е. Ф. Родионова, А. К. Добагова, Сб. статей по общей химии, Изд-во АН СССР, 1953, т. 2, стр. 1554.
8. А. А. Берлин, Europ. Polymer J., 5, 15, 1969.
9. Ал. Ал. Берлин, Б. Р. Смирнов, Ж. теорет. и экспер. химии, 1, 93, 1967.
10. Н. Н. Творогов, Диссертация, 1967.
11. В. А. Усольцева, Н. Г. Чистяков, Успехи химии, 32, 1124, 1963.
12. А. А. Берлин, Е. Ф. Самарин, Г. В. Королев, Труды по химии и химической технологии, вып. 1, 153, 1967.
13. А. А. Берлин, Е. Ф. Самарин, Высокомолек. соед., Б11, 530, 1969.
14. Н. Н. Семенов, Химия и технол. полимеров, 1960, № 7—8, 196.
15. В. А. Кабанов, Диссертация, 1960.
16. В. А. Каргин, В. А. Кабанов, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 9, 602, 1964.
17. А. А. Берлин, Н. Г. Матвеева, Э. С. Панкова, Высокомолек. соед., А9, 1325, 1967.
18. А. А. Берлин, Н. Г. Матвеева, Э. С. Панкова, О. Г. Сельская, Высокомолек. соед., А9, 1330, 1967.
19. А. А. Берлин, Н. Г. Матвеева, М. Я. Кушнерев, Э. С. Панкова, Э. С. Мамедова, Высокомолек. соед., А10, 2635, 1969.
20. Э. С. Панкова, Диссертация, 1968.
21. Э. С. Мамедова, Диссертация, 1968.
22. M. Cesagu, A. Rerego, A. Mazzei, Makromolek. Chem., 83, 196, 1965.
23. Ю. С. Овчинников, Г. С. Маркова, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, 170, 1368, 1966.
24. W. Kern, J. Davidovits, K. J. Rauterhus, G. F. Schmidt, Makromolek. Chem., 43, 106, 1961.
25. Л. Манделькери, Кристаллизация полимеров, изд-во «Химия», 1966.
26. J. P. Arlie, P. A. Spegt, A. E. Scoulios, Makromolek. Chem., 99, 160, 1967.

SUPERMOLECULAR AGGREGATES IN LIQUID OLIGOMERS AND THEIR EFFECT OF KINETICS OF POLYMERIZATION AND PROPERTIES OF THE HIGH POLYMERS

A. A. Berlin

Summary

On the example of long-chain monomers and oligomers with reactive end groups (dimethacrylic esters of alkyleneglycoles (C_4-C_{10}), bis-(triethyleneglycole)phthalate, oligotetramethyleneglycoles, oligoethyleneglycoleformals ($M = 500-2500$) and branched bis-(trimethacrylatepentaerithrit)adipate), it have been shown kinetic effects of favourable and unfavourable order in the liquid on the polymerization. Dependence of some properties of regular network polymers on structure and molecular weight of the initial dimethacrylateoligotetramethyleneglycoles and dimethacrylateoligoethylene-glycoleformals has been established.