

**МОЛЕКУЛЯРНОЕ ДВИЖЕНИЕ И ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА СЕТЧАТЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ
ДИМЕТАКРИЛАТОВ ТРИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ
И бис-ТРИЭТИЛЕНГЛИКОЛЬФТАЛАТА**

***В. П. Рощупкин, В. В. Кочергинский, О. Г. Сельская,
Г. В. Королев***

Известно [1], что термомеханические свойства в значительной мере определяют области применения полимерных материалов. Знание молекулярных структурно-релаксационных факторов, определяющих специфику термомеханического поведения различных типов полимеров, может облегчить поиск материалов, обладающих нужными свойствами. С этой целью в данной работе в широком температурном интервале проведено исследование теплового молекулярного движения и термомеханических свойств типичных представителей сетчатых полиэфиракрилатов с короткими межузловыми цепями, полученных радикальной полимеризацией диметакрилата триэтиленгликоля (I) и диметакрилата бис-(триэтиленгликоль)фталата (II).

Экспериментальная часть

Исследования проводили на образцах полимеров, полученных радикальной полимеризацией олигомеров I и II, инициированной дициклогексилпероксидикарбонатом при 30°.

Тепловое молекулярное движение исследовали методом диэлектрической релаксации, измеряя температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь $\tan \delta$ в диапазоне частот $f = 10^2 - 10^6$ Гц и температур $-120 - 120^\circ$. Применили мост МЛЕ-1 и Q-метр Е9-4. Измерения $\tan \delta$ проводили на образцах полимеров в форме дисков толщиной 0,2—0,4 мм и диаметром 50 мм.

Изучение термомеханических свойств проводили, измеряя зависимость деформации ϵ от температуры на установке [2] в условиях одноосного сжатия образца при постоянном нагружении. Образцы имели толщину 3—4 мм. Скорость нагрева образцов составляла ~ 100 град/час, нагрузка 24 кГ/см².

Содержание не вступивших в реакцию связей C=C определяли в исследованных полимерах методом ИК-спектроскопии [3]. Для съемки спектров полимеры запрессовывали в таблетки из бромистого калия. Применили спектрофотометр UR-20.

Результаты и их обсуждение

Из наличия двух максимумов на зависимостях $\tan \delta (T)$ (рис. 1) следует, что исследованные полимеры имеют два процесса диэлектрической релаксации *. Эти процессы обусловлены двумя различными типами теплового молекулярного движения: низкотемпературным β и высокотемпературным

Характеристики теплового молекулярного движения полиэфиракрилатов

Полимер	α -Процесс *		β -Процесс	
	U^α , ккал/моль	T_c^α , °C	U^β , ккал/моль	T_c^β , °C
Диметакрилат триэтиленгликоля	40—20	47	12	-142
Диметакрилат бис-триэтиленгликольфталата	60—20	66	18	-97

* Для α -процесса зависимости $\lg f (1/T_{\max})$ криволинейны; поэтому в таблице приведены максимальные и минимальные значения U .

α. Из наклона зависимостей $\lg f (1/T_{\max})$ были оценены эффективные энергии активации U^β и U^α , а из экстраполяции этих зависимостей к $f = 1$ Гц — температуры размораживания движений T_c^β и T_c^α , которые приведены в таблице.

* Рост $\tan \delta$ при высоких температурах обусловлен увеличением активной проводимости.

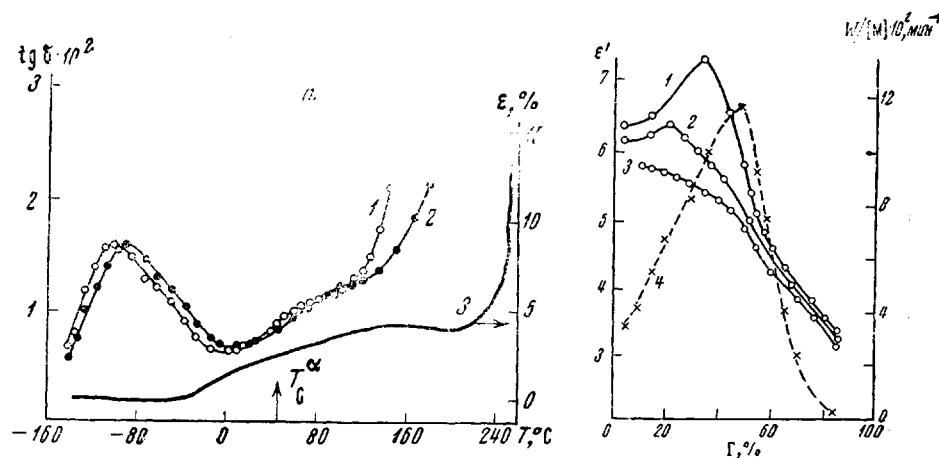


Рис. 2

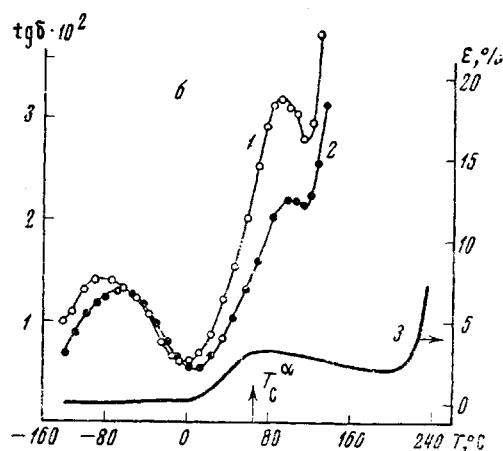


Рис. 1

Рис. 1. Диэлектрическая релаксация (1 — 30 и 2 — 100 гц) и зависимость деформации от температуры (3) сетчатого полимера диметакрилатов триэтиленгликоля (а) и бис-триэтиленгликольфталата (б)

Рис. 2. Зависимость диэлектрической проницаемости полимеризата (1 — 400, 2 — 1000, 3 — 5000 гц) и скорости полимеризации (4) от глубины превращения

Сопоставим теперь данные о тепловом молекулярном движении с термомеханическими свойствами исследованных полимеров. Из сравнения зависимостей $\text{tg } \delta (T)$ с $\epsilon (T)$ на рис. 1 и 2 видно, что в широком температурном интервале проявления β -процессов в обоих полимерах $\epsilon = 0$, т. е. соответствующие движения атомных групп не приводят к развитию эластических свойств. В то же время генетическая связь эластического состояния исследованных полимеров с высокотемпературным процессом теплового молекулярного движения очевидна: в обоих полимерах температуры размораживания α -процессов совпадают с областями увеличения ϵ и, следовательно, могут рассматриваться как температуры стеклования. Таким образом, из сопоставления релаксационных и термомеханических свойств можно заключить, что β -процесс представляет преимущественно локальные движения атомных групп около равновесных положений, а α -процесс — сегментальные движения с пространственным перемещением атомных групп между различными равновесными положениями. Этот вывод подтверждается и тем, что в исследованных полимерах $U^\alpha > U^\beta$ (таблица), что указывает [4] на большую степень кооперативности движения атомных групп в α -процессе по сравнению с β -процессом.

Обратим внимание еще на одно обстоятельство, указывающее на то, что эластическое состояние исследованных полимеров обусловлено α -процессом теплового движения: в обоих полимерах имеется прямая связь между шириной температурной области перехода в эластическое состояние и

ширикой спектров времен релаксации (ср. кривые $\epsilon(T)$ с шириной максимумов α -процесса на кривых $\text{tg } \delta(T)$ на рис. 1, а и б).

Ранее [3] в полимерах диметакрилата триэтиленгликоля отмечалось наличие остаточных связей $C=C$, достигающее десятков процентов. Представляло интерес выяснить возможность увеличения глубины полимеризации в образцах полиэфиракрилатов, полученных при температурах $< T_c^\alpha$, путем прогрева их при температурах $> T_c^\alpha$. С этой целью было проведено спектроскопическое определение связей $C=C$ в исходных полимерах, полученных при 30° , и в этих же полимерах после выдержки при 150° в течение 5 час. В исходных образцах содержание двойных связей составляло: в полимере диметакрилата триэтиленгликоля $\sim 40\%$, а в полимере диметакрилата бис-триэтиленгликольфталата $\sim 10\%$; после отжига оно уменьшилось до ~ 20 и 0% соответственно. Термореактивность исследованных полимеров в эластическом состоянии позволяет предположить, что α -процесс ответствен за движение реакционнспособных групп $C=C$ и увеличение глубины полимеризации при температурах, превышающих температуру размораживания этого процесса. Такое предположение согласуется и с наблюдавшимся в работе [5] при полимеризации II одновременным уменьшением молекулярной подвижности и автоторможением реакции при температурах $< T_c^\alpha$.

Данные о взаимосвязи структурообразования, молекулярной подвижности и кинетики дало также исследование диэлектрической проницаемости ϵ' и скорости реакции $w/[M]$ в ходе полимеризации I (рис. 2). Начальное увеличение ϵ' на 400 и 1000 гц , по-видимому, обусловлено микрогетерогенностью полимеризата (примером такой микрогетерогенности могут служить области в сетчатом полимере с иммобилизованным мономером [6] или растворителем [3]). Так как подвижность ионных примесей μ в мономере выше, чем в полимере, то за полупериод поля τ возможно накопление зарядов на границе раздела фаз и появление дополнительной объемной поляризации при $\mu\tau E > d$, где E — напряженность поля, d — размер микрообластей. В наших условиях на 400 гц $\mu\tau E \approx 10^3 \text{ \AA}$. Уменьшение дополнительной поляризации с ростом частоты, вероятно, связано с полидисперсностью микрообластей. Симбатное увеличение $w/[M]$ и ϵ' на 400 и 1000 гц указывает на связь автоускорения с микрогетерогенностью полимеризата.

Уменьшение ϵ' , обусловленное замораживанием сегментальных движений, охватывает, в отличие от линейных полимеров, широкий интервал глубин превращения. Это хорошо согласуется с широкими спектрами времен релаксации сетчатых полимеров и показывает, что ответственная за это микронеоднородность структуры возникает в процессе полимеризации. Существенно, что автоторможение появляется уже после того, как сегментальные движения начали замораживаться (рис. 2). Этот факт указывает, что скорости полимеризации в таких системах лимитируются самыми низкочастотными формами сегментальных движений.

Выводы

На примере полиэфиракрилатов показана связь молекулярного движения с процессами образования, структурой и термомеханическими свойствами сетчатых полимеров.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
31 III 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. К а р г и н, Г. Л. С л о н и м с к и й, Краткие очерки по физико-химии полимеров, изд-во «Химия», 1967.
2. Б. Л. Ц е т л и н, В. И. Г а в р и л о в, Н. А. В е л и к о в с к а я, В. В. К о ч к и н, Заходск. лаб., 22, 352, 1956.

3. Б. В. Озерковский, В. П. Рощупкин, Высокомолек. соед., А12, 784 1970.
 4. В. П. Рощупкин, В. В. Кочервинский, Высокомолек. соед., Б12, 41, 1970.
 5. З. А. Карапетян, В. В. Кочервинский, В. П. Рощупкин, Б. Р. Смирнов, Г. В. Королев, Высокомолек. соед., Б11, 252, 1969.
 6. А. А. Берлин, Т. Я. Кефели, Г. В. Королев, Полиэфиракрилаты, изд-во «Наука», 1967.
-

УДК 541.64 : 547.37 : 541.128

О СТЕРЕОСПЕЦИФИЧНОСТИ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ В ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПРОСТЫХ ВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ

*В. З. Анненкова, А. К. Халиуллин, А. И. Инюткин,
М. Ф. Шостаковский*

Ранее был предложен способ получения полимеров простых виниловых эфиров, обладающих упорядоченной структурой, в присутствии катализитических систем общей формулы $\text{AlCl}_3 - \text{SnR}_m\text{Cl}_n$ (R — алкил, арил; $n = 0, 1, 2$; $m + n = 4$) при комнатной температуре [1].

Цель настоящего сообщения — выяснение влияния природы мономера и катализатора, а также концентрации катализатора на упорядоченность структуры поливиниловых эфиров, образующихся в присутствии указанных катализитических систем.

Экспериментальная часть

Простые виниловые эфиры получали винилированием спиртов по методу Фаворского-Шостаковского, очистку вели по известным методикам [2]. Для полимеризации использовали продукты хроматографической чистоты. Катализаторы получали смешением эквимолекулярных количеств хлорида алюминия и оловоорганического соединения в бензole, после растворения готовили раствор определенной концентрации (0,01—0,02 M). Полимеризацию проводили в растворе бензола при 20°, объемное соотношение мономер : растворитель = 1 : 1. Все операции, связанные с приготовлением раствора катализатора и дозированием его в ампулы, проводили в перчаточном боксе в атмосфере чистого, сухого азота.

Оценку упорядоченности структуры полимеров производили по дифрактограммам. Увеличению упорядоченности структуры соответствовало увеличение числа и интенсивности диффузных максимумов, а также уменьшение их ширины. Съемка дифрактограмм полимеров была описана нами ранее [3]. Образцы полимеров для съемок приготавливали в виде тонких пленок (0,5 мм) и выдерживали в течение 72 час. при 25°.

Обсуждение результатов

В присутствии катализитических систем $\text{AlCl}_3 - \text{SnR}_m\text{Cl}_n$ были получены полимеры винилэтилового (ВЭЭ), винилизопропилового (ВИПЭ), винил-*n*-бутилового (ВБЭ), винилизобутилового (ВИБЭ), винилциклогексилового (ВЦГЭ) и винилфенилового (ВФЭ) эфиров. Полученные полимеры представляли собой белые твердые порошки (полимеры ВФЭ), вязкие жидкости (полимеры ВЭЭ), бесцветные каучукоподобные массы (полимеры ВБЭ, ВИБЭ и ВИПЭ) или стекловидные вещества (полимеры ВЦГЭ).

Из рис. 1 видно, что полимеры ВИБЭ, ВБЭ, ВИПЭ и ВЦГЭ обладают более упорядоченной структурой по сравнению с полимерами ВФЭ и ВЭЭ. Литературные данные свидетельствуют о том, что малая упорядоченность структуры полимеров ВФЭ и ВЭЭ также характерна для полимеризации в присутствии других стереоспецифических катализаторов [4—6]. Сравнение дифрактограмм полимеров ВБЭ и ВИБЭ (рис. 1, кривые 1—4) с рентгенограммами изотактических, кристаллических полимеров соответствующих виниловых эфиров [7—10] позволяет сделать вывод об изотак-