

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XIV

СОЕДИНЕНИЯ

№ 9

1972

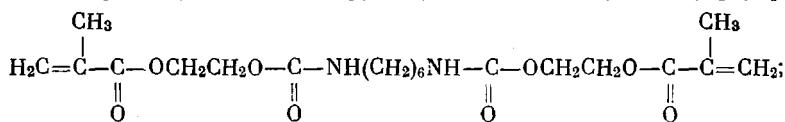
УДК 541.64 : 539.107 : 543.422.23

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ МОЛЕКУЛЯРНОГО ДВИЖЕНИЯ В ПОЛИЭФИРАКРИЛАТАХ МЕТОДОМ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

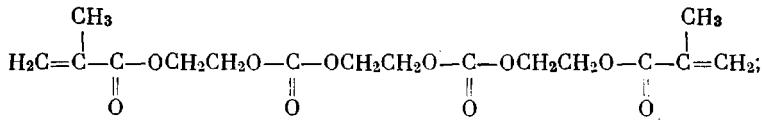
B. N. Гулявцев, Ю. М. Сивергин, Ю. В. Зеленев

Зависимость механических и других свойств сеточных полиэфиракрилатов от природы и длины олигозифирного блока исследована достаточно подробно [1, 2]. Мало изучены процессы молекулярного движения и множественные релаксационные переходы в таких полимерах. В данной работе описаны процессы молекулярного движения в полиэфиракрилатах.

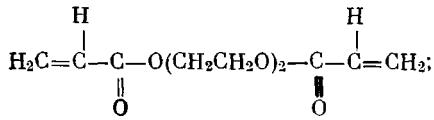
В качестве объектов исследования были использованы полиэфиракрилаты на основе α,ω -диметакрилат-(бис-оксиэтиленуретан)гексаметиlena (МЭГМУ) формулы



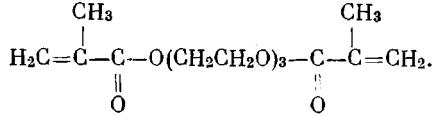
α,ω -диметакрилат-(бис-оксиэтиленкарбонат)этиленгликоля (ОКЭМ)



α,ω -диакрилат-(бис-оксиэтилен) (АОЭ-2)



α,ω -диметакрилат-(триоксиэтилен) (МОЭ-3)



В результате трехмерной полимеризации этих соединений по двойным связям образуется сеточный полимер, главные цепи которого — полиакрилатные или полиметакрилатные — спарты олигомерными блоками, т. е. участками цепи олигомера между двойными связями. Синтез и очистка АОЭ-2* и МОЭ-3 выполнены как в работе [1]; ОКЭМ получен взаимодействием монометакрилового эфира этиленгликоля с бисхлорформиатом этиленгликоля, а МЭГМУ — взаимодействием монометакрилового эфира этиленгликоля с гексаметилендиизоцианатом **. Исходные продукты полимеризовали в присутствии перекиси бензоила при 353° К с последующей термообработкой в течение 25—30 час. при 400—410° К.

* Синтез выполнен В. Т. Шашковой.

** Синтез выполнен С. М. Киреевой.

Изучение процессов молекулярного движения в названных выше полимерах проводили методом ЯМР широких линий на частоте 16 МГц в температурном интервале 100—450° К. Вычисляли второй момент линии спектра ЯМР

$$\Delta H_2^2 = \frac{1}{3} \frac{\int_{-\infty}^{\infty} h^3 f(h) dh}{\int_{-\infty}^{\infty} h f(h) dh}, \quad (1)$$

а также анализировали форму линии спектра ЯМР.

На рис. 1 приведена температурная зависимость второго момента линии спектра ЯМР. Для исследованных полиэфиракрилатов наблюдается от трех до пяти температурных областей, в которых происходит изменение величины второго момента линии спектра ЯМР, т. е. переходов.

Низкотемпературный переход в полимерах МОЭ-3, ОКЭМ и МЭГМУ (таблица, рис. 1, а, б, г) связан с вращением групп CH_3 вокруг оси симметрии. В полимере АОЭ-2, где нет α -метильных групп, такой переход отсутствует и наблюдается лишь монотонное изменение величины второго момента линии спектра ЯМР с изменением температуры в данной области (рис. 1, в). Следующий переход обусловлен начинаявшимся движением участков цепей, включающих метиленовые группы олигомерных блоков. Температурное положение и протяженность данного перехода зависит как от длины олигоэфирного блока, так и от его природы (типа группировки, наличия и расположения атомов кислорода и других атомных групп). Так, включение уретановых групп, для которых характерно сильное межмолекулярное взаимодействие, несмотря на наибольшую длину олигомерного блока среди исследованных полиэфиракрилатов, делает этот переход более протяженным по температурной шкале. С увеличением числа простых эфирных связей данный переход становится менее ярко выраженным (рис. 1). Следующий переход связан с увеличением молекулярной подвижности сетки за счет движения метиленовых групп главных цепей. В полимере МЭГМУ (ПМЭГМУ) данный переход наблюдается при более низких температурах, чем в полимере ОКЭМ (ПОКЭМ) или в полимере АОЭ-2

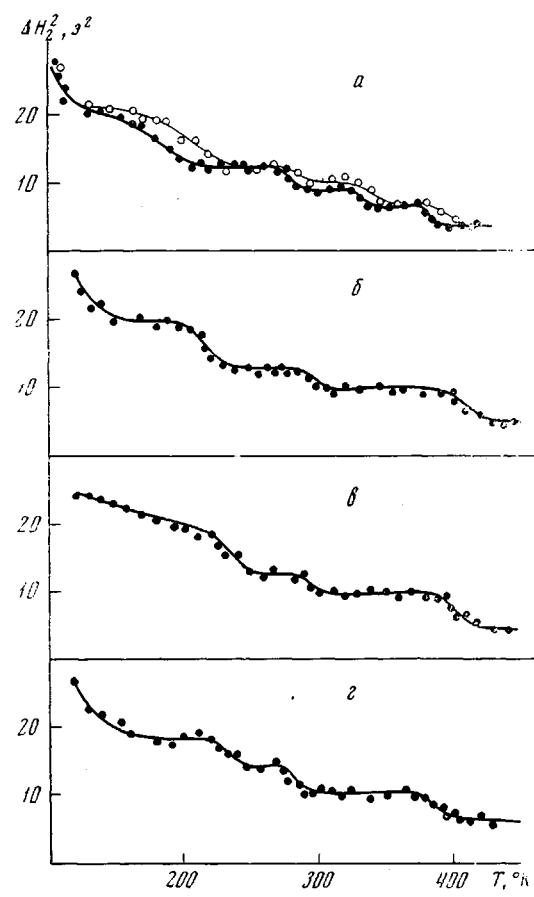


Рис. 1. Зависимость второго момента линии спектра ЯМР полиэфиракрилатов от температуры ПМЭГМУ (α), ПОКЭМ (β), ПАОЭ-2 (γ) и ПМОЭ-3 (ε)

С увеличением числа простых эфирных связей данный переход становится менее ярко выраженным (рис. 1). Следующий переход связан с увеличением молекулярной подвижности сетки за счет движения метиленовых групп главных цепей. В полимере МЭГМУ (ПМЭГМУ) данный переход наблюдается при более низких температурах, чем в полимере ОКЭМ (ПОКЭМ) или в полимере АОЭ-2

(ПАОЭ-2), но вслед за ним при увеличении температуры наблюдается еще один переход, вероятно, связанный с молекулярным движением участка олигомерного блока, включающего уретановую группу. Полиэфиракрилаты, не содержащие последней, не имеют этого перехода. И, наконец, процесс, проявляющийся при наиболее высоких температурах, и резкое уменьшение величины второго момента линии спектра ЯМР связаны с переходом полимеров из стеклообразного состояния в высокоэластическое.

Были исследованы два типа полимера МЭГМУ, отличающиеся способом синтеза. Синтез ПМЭГМУ описан выше, а ПМЭГМУ-Х был получен другим способом. Наблюдается некоторое смещение почти всех переходов

в ПМЭГМУ-Х по сравнению с ПМЭГМУ (рис. 1, а) в сторону более низких температур, что, по-видимому, связано с пластифицирующим влиянием примесей в случае ПМЭГМУ-Х.

Дополнительные сведения о релаксационных переходах можно получить из анализа формы линии спектра ЯМР, так как в температурных областях переходов происходит значительное ее изменение [3]. Вследствие наличия метильных групп при низких температурах (порядка 100° К) линии ЯМР-спектров ПОКЭМ, ПМОЭ-3 и ПМЭГМУ имеют сложную форму (рис. 2, а). В ПАОЭ-2 при этой же температуре структура

Рис. 2. Форма линии спектра ЯМР полиэфиракрилатов при 100° К (а), 270° К (б), 305° К (в) и 430° К (г)

формы линии спектра ЯМР выражена слабо, так как в полимере отсутствуют α -метильные группы. При повышении температуры форма линии спектра ЯМР постоянно изменяется и после второго перехода приобретает колоколообразную форму (рис. 2, б). Начало движения метилевых групп главных цепей приводит к появлению узкой компоненты линии спектра ЯМР (рис. 2, в). В ПАОЭ-2, ПОКЭМ и ПМОЭ-3 величина узкой компоненты при дальнейшем увеличении температуры возрастает, в

Характеристика температурных переходов в полиэфиракрилатах

Название полимеров	Среднее температурное положение переходов $\mp 5^{\circ}$ К					Температурные коэффициенты частот корреляции $U \pm 0,2U$, ккал/моль				
	α	β_m	β	β'	γ	α	β_m	β	β'	γ
	ПМЭГМУ	390	335	280	160—230	>115	55	36	25	4—10
ПМЭГМУ-Х	380	330	275	170—230	>115	55	36	24	4—10	2—3
ПОКЭМ	400	—	295	210	>140	44	—	28	14	2—3
ПАОЭ-2	395	—	295	225	—	38	—	24	14	2—3
ПМОЭ-3	380	—	285	230	>150	52	—	28	14	2—3

ПМЭГМУ аналогичный рост узкой компоненты наблюдается лишь после следующего перехода (выше 330° К). До этого перехода величина узкой компоненты возрастает незначительно. И, наконец, выше температуры стеклования наблюдается узкая линия спектра ЯМР, характерная для высокоэластического состояния полимеров (рис. 2, г). В температурных областях переходов происходит также и изменение ширины линии спектра ЯМР, однако в широком интервале температур измерение данной характеристики весьма неопределенно. Кроме того, изменение ширины линии для некоторых переходов менее значительно, чем изменение величины второго момента. Поэтому зависимость $\delta H = f(T)$ не приводится.

В связи с наличием множественных релаксационных переходов в полиэфиракрилатах возникает вопрос о номенклатуре этих переходов. Сле-

дужа номенклатуре, предложенной в работе [4], низкотемпературный переход, связанный с движением метильных групп, интерпретируется как γ -переход, а стеклование — как α -переход. Промежуточные переходы, так как они связаны с движением участков цепей олигоэфиров и карбоцепей, по аналогии с переходами в линейных полимерах ниже температуры стеклования (T_c), обусловленными движением участков макромолекул, естественно обозначить как β -переходы. Ближайший к стеклованию переход, при котором реализуется наиболее интенсивное движение участков цепей сетки в полиэфирокрилатах и стеклообразном состоянии обозначается как β' -переход, за ним при понижении температуры следует β'' -переход. Переход, наблюдаемый в ПМЭГМУ между α - и β -переходами, целесообразно рассматривать как β_m -переход, так как его наличие обусловлено сильным межмолекулярным взаимодействием между уретановыми группами.

В соответствии с предложенной номенклатурой в таблице приводится температурное положение переходов исследованных полиэфирокрилотов.

По формуле Гутовского и Пейка [5]

$$(\Delta H_2^2)_{vp} = (\Delta H_2^2)_\infty + [(\Delta H_2^2)_0 - (\Delta H_2^2)_\infty] \times \times \frac{2}{\pi} \operatorname{arctg} \frac{\gamma \sqrt{(\Delta H_2^2)_{vp}}}{2\pi v_k}, \quad (2)$$

где $(\Delta H_2^2)_{vp}$, $(\Delta H_2^2)_0$ и $(\Delta H_2^2)_\infty$ — вторые моменты линии спектра ЯМР при частоте реориентации, для жесткой структуры и при очень высокой скорости реориентации определенных молекулярных групп соответственно, из зависимостей $\Delta H_2^2 = f(T)$ рассчитаны частоты корреляции в температурных интервалах проявляющихся релаксационных переходов. Полагая, что изменение частоты корреляции с температурой происходит в соответствии с соотношением аррениусовского типа

$$v_k = v_{k0} e^{-(U/RT)}, \quad (3)$$

определенны температурные коэффициенты частот корреляции для различных процессов молекулярного движения *.

$$U = R \frac{\Delta \ln v_k}{\frac{1}{T}} \quad (4)$$

Частоты корреляции, вычисленные по формуле (3), для всех процессов молекулярного движения хорошо укладываются на прямые в координатах $\ln v_k = f\left(\frac{1}{T}\right)$, из наклона которых по формуле (4) и определены

значения температурных коэффициентов частот корреляции этих процессов (рис. 3). Значения U приведены в таблице. Для γ -переходов подобный расчет температурных коэффициентов частот корреляции невозможен, поскольку экспериментально не определены $(\Delta H_2^2)_0$ — значения второго момента линии спектра ЯМР в отсутствие вращения метильных групп. Приближенная оценка произведена по формуле Уо и Федина [6] из температурного положения данного перехода. Такая оценка дает 2—3 ккал / моль для всех полимеров данного ряда, что хорошо согласуется с резуль-

* При изучении релаксационных явлений часто используют эту величину, называя ее энергией активации, но в ряде случаев такая интерпретация оказывается лишней физического смысла, обычно придаваемого энергии активации, и поэтому в последнее время величину U в формулах аррениусовского типа чаще называют температурными коэффициентами частоты корреляции, времени релаксации, вязкости и других характеристик релаксационных процессов. Ввиду того, что RT — это статистическая температура, выражаящаяся в единицах энергии, размерность температурного коэффициента частоты корреляции также выражена в единицах энергии.

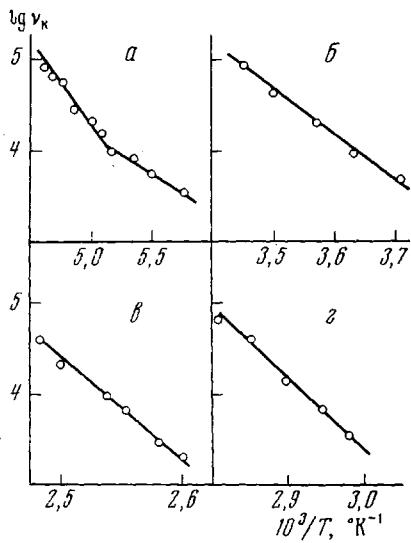
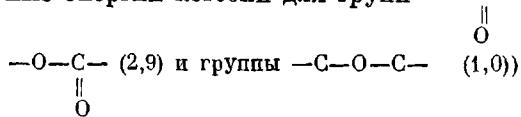
татами, полученными при исследовании других полимеров [7]. Следует заметить, что применять формулу Уо и Федина в данном случае можно лишь для низкотемпературного перехода, для других же переходов она дает явно заниженные значения; чем выше температура перехода, тем больше различаются значения U , вычисленные по данным работ [3, 4] и по формуле Уо и Федина. Значения U для β' -переходов в ПМЭГМУ и в остальных исследованных полимерах несколько отличаются. Это свидетельствует о некотором различии размеров кинетических единиц, принимающих участие в релаксационных процессах в данном температурном интервале.

По-видимому, в ПМЭГМУ осуществляется два типа молекулярных движений: подвижность малых участков цепи между уретановыми группами (механизм такого релаксационного процесса рассмотрен Шацки [8]) и подвижность других участков олигоэфирного блока, содержащих метиленовые группы. На это указывает искривление зависимости $\ln \nu_k = f\left(\frac{1}{T}\right)$ при понижении температуры,

наблюдающееся только у ПМЭГМУ (рис. 3). Раздельное вычисление температурных коэффициентов частот корреляции дает значение около 10 ккал / моль в интервале 190–210° К и около 4 ккал / моль при более низких температурах. Во всех исследованных полимерах значения температурных коэффициентов частот корреляции β -переходов приблизительно одинаковы и хо-

Рис. 3. Зависимость логарифма частоты корреляции от обратной температуры в ПМЭГМУ для β' - (a), β - (b), α - (c) и β_m -релаксационных процессов (z)

рошо совпадают с результатами, полученными для линейных полиакрилатов и полиметакрилатов [9]. В случае α -переходов наблюдается некоторое падение значения U с увеличением гибкости полимерной матрицы (ср., например, ПАОЭ-2 с ПМОЭ-3) и при введении в олигомерный блок карбонатных групп (ПОКЭМ). С увеличением длины олигоэфирного блока стеклование происходит в более узком температурном интервале (рис. 1). Наконец, достаточно высокое значение U в случае ПМЭГМУ для β_m -перехода обусловлено сильным межмолекулярным взаимодействием (ср. мольные энергии когезии для группы $-\text{O}-\overset{\text{||}}{\text{C}}-\text{NH}-$ ($U=8,74$ ккал/моль) с U для группы



Выводы

1. Методом ядерного магнитного резонанса широких линий исследованы процессы молекулярного движения в полиэфиракрилатах с различным строением олигоэфирных блоков и с разными заместителями в карбоцепях.

2. Показано наличие множественных релаксационных переходов в полиэфиракрилатах. Количество, температурное положение и проявление переходов зависит от длины и химической природы олигоэфирных блоков, а также от типа заместителей в карбоцепях.

3. Рассчитаны температурные коэффициенты частот корреляции различных процессов молекулярного движения.

4. Предложена номенклатура переходов в сеточных полизифиракрилатах.

Институт химической физики
АН СССР

Московский государственный
педагогический институт им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
8 II 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, Т. Я. Кефели, Г. В. Королев, Полизифиракрилаты, изд-во «Наука», 1967.
2. А. А. Берлин, Ю. М. Сивергин, Т. Я. Кефели, Н. Л. Маршавина, И. Б. Миренская, Е. С. Алимпиева, Высокомолек. соед., А13, 2876, 1971.
3. И. Я. Слоним, Высокомолек. соед., 6, 1371, 1964.
4. Г. М. Бартенев, Ю. В. Зеленев, Механика полимеров, 1969, 30.
5. Н. S. Gutowsky, G. E. Pake, J. Chem. Phys., 18, 162, 1950.
6. Д. С. Уо, Э. И. Федин, Физика твердого тела, 4, 2233, 1962.
7. D. W. McCall, W. P. Slichter, J. Polymer Sci., 26, 171, 1957.
8. T. F. Schatzki, J. Polymer Sci., 57, 496, 1962.
9. J. G. Powles, J. Polymer Sci., 22, 79, 1956.

N.M.R.-STUDY OF MOLECULAR MOTION IN POLY(ESTER ACRYLATES)

*V. N. Gulyavtsev, Yu. M. Sivergin,
Yu. V. Zelenev*

Summary

The molecular motion in poly(ester acrylates) based on hexamethylene-bis-(hydroxyethylene urethane) dimethacrylate, ethylene glycol-bis-(hydroethylene carbonate) dimethacrylate, diethylene glycol diacrylate and triethylene glycol dimethacrylate has been studied by the broad lines N.M.R. method. Investigation revealed the presence in these polymers of multiple relaxation transitions depending on the length and chemical nature of the oligoester blocks and on the type of substituents in carbochains. From the temperature dependences of the second moment of the N.M.R. spectrum line the correlation frequencies and the temperature coefficients have been calculated for various types of molecular motion in poly(ester acrylates). A classification of transitions in network poly(ester acrylates) is suggested.
