

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Ю. Кирчевская, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, 158, 1116, 1964; M. Jirpin, Industr. and Engng Chem. Product. Research and Development, 1, 32, 1963; В. Н. Згонник, Б. А. Долгоплоск, Н. И. Николаев, В. А. Кроначев, Высокомолек. соед., 7, 308, 1965.
2. M. Jirpin, Industr. and Engng Chem. Product. Research and Development, 4, 160, 1965.
3. Л. А. Волков, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, 184, 125, 1969.
4. B. Vegoovič, J. Zachoval, Sb. Vysoké školy chemico-technologicke. Prace, C12, 5, 1967.
5. Л. А. Волков, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, 186, 362, 1969.
6. Л. А. Волков, Диссертация, 1970.
7. Г. В. Тимофеева, Н. А. Кокорина, С. О. Медведев, Высокомолек. соед., А11, 596, 1969.
8. Л. А. Волков, Е. Ф. Дудко, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, 185, 1075, 1969.

УДК 541.64:54-142

ВЯЗКОУПРУГОЕ ПОВЕДЕНИЕ ПОЛИДИМЕТАКРИЛАТОЛИГОТЕТРАМЕТИЛЕНГЛИКОЛЕЙ

*А. А. Берлин, Н. Г. Матвеева, Ю. М. Сивергин,
М. Д. Федотова*

Исследование переходов в полимерах, связанных с движениями отдельных групп и участков макромолекул, позволяет установить связь релаксационных явлений со строением макроцепей. Имеется значительное число работ, посвященных изучению релаксационных явлений в линейных [1, 2] и сетчатых [3] полимерах. Однако ранее исследованные сетчатые полимеры представляют собой статистические сетки с различной частотой сшивания.

Представляло интерес изучение множественных переходов в сетчатых полимерах на основе тетрафункциональных олигомеров. Объектами настоящего исследования служили пространственно-сетчатые полимеры регулярного строения, полученные инициированной полимеризацией диметакрилатолиготетраметиленгликоля различного молекулярного веса [4]. Особенность этих полимеров состоит в том, что по своей структуре они являются системами, в которых олигомерные блоки олиготетраметиленоксидной природы связаны по концам полиметакрилатной цепью и представляют собой сшитые привитые сополимеры с поперечными цепями у каждого метакрилатного звена. Размер межузловых цепей таких полимеров определяется молекулярным весом исходного олигомера. Высокая упорядоченность исходных олигомеров в расплаве, а следовательно, и повышенная локальная концентрация концевых метакрилатных групп приводят к тому, что при формировании сетчатого полимера существенной перестройки структуры не происходит, и в полимерах фиксируется порядок, существовавший в расплаве. В случае полимеров, полученных отверждением низкомолекулярных олигомеров, величина межузловых цепей недостаточна для формирования кристаллитов. При использовании олигомеров значительного молекулярного веса наличие поперечных полиметакрилатных цепей, хотя и затрудняет кристаллизацию связанных с ними олиготетраметиленоксидных блоков, тем не менее образующиеся сетчатые полимеры способны к образованию кристаллических структур.

Строение полидиметакрилат(олиготетраметиленгликолей) схематически представлено на рис. 1.

Образцы изученных сетчатых полимеров были получены полимеризацией олигомеров при постепенном повышении температуры от 70 до 120° (скорость подъема температуры составляла 20 град/час) с последующей выдержкой при этой температуре в течение 1 часа и медленном охлаждении до комнатной температуры. Сетчатый полимер на основе олигомера с молекулярным весом 430 представляет собой хрупкое стекло (полимер I), а продукт отверждения олигомера с молекулярным весом 5600 (полимер II) является при комнатной температуре твердым непрозрачным кристаллическим полимером, превращающимся в прозрачный резиноподобный материал выше температуры плавления.

Образцы полимеров перед испытанием выдерживали в термостате при 10—12° в течение 10 суток. Вязкоупругое поведение полимеров изучали с помощью крутильного маятника [5] в интервале температур от —60 до 100°.

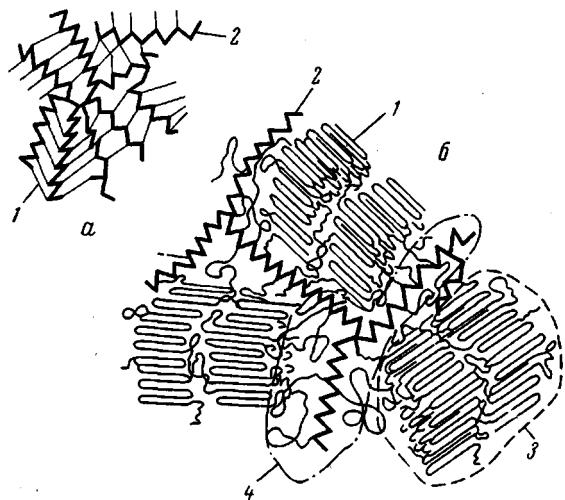


Рис. 1. Схематическая картина структуры полимеров а, ω -диметакрилат (олиготетраметиленгликоляй) на основе низкомолекулярного (а) и высокомолекулярного (б) олигомеров:

1 — олиготетраметиленоксидные блоки; 2 — полиметакрилатные цепи; 3 — кристаллит; 4 — аморфная фаза

Зависимость динамического модуля сдвига от температуры для аморфного (I) и кристаллического (II) полимеров имеет различный характер (рис. 2, а). В случае полимера I, характеризующегося малой величиной межузловых блоков, а следовательно, высокой плотностью сшивки, зависимость имеет монотонный характер, а значения модуля в изученном интервале температур изменяются приблизительно на порядок. Для кристаллического полимера с малой плотностью сшивки наблюдается экстремальная зависимость модуля сдвига с минимумом в области температуры плавления образца (37°). Значения модуля сдвига вблизи экстремальной точки резко падают почти на порядок, а затем возрастают, достигая величин, близких к значениям модуля перед резким падением. Однако наблюдаемые закономерности требуют дополнительной проверки на олигомерах иного молекулярного веса.

Как видно из сопоставления кривых температурного изменения декремента затухания (рис. 2, б), для обоих полимеров имеются максимумы механических потерь, лежащие в один и тех же температурных областях, а также максимумы, которые отсутствуют на одной из кривых или положение которых различно. Спектр механических релаксаций, характерный для полимера II, более богат, чем у полимера I.

Максимумы механических потерь при —60° для полимера I и при —55° для полимера II соответствуют α -переходу олиготетраметиленоксидных цепей [2] в аморфных областях. Некоторое смещение в сторону более высокой температуры и уширение этого максимума у полимера I

объясняется меньшей подвижностью олиготетраметиленоксидных блоков небольшой длины (число повторяющихся звеньев $n=4$), связанных с жесткими полиметакрилатными цепями.

Максимум механических потерь в области -20° связан, по-видимому, с бутиленоксидными группировками, являющимися ближайшими соседями главных полиметакрилатных цепей; у полимера II, характеризующегося меньшей концентрацией таких группировок, интенсивность максимума ниже, чем у полимера I.

Максимум в области 55 и 65° , наблюдаемый для обоих полимеров, соответствует основному переходу (стеклование) полиметакрилатных цепей [2].

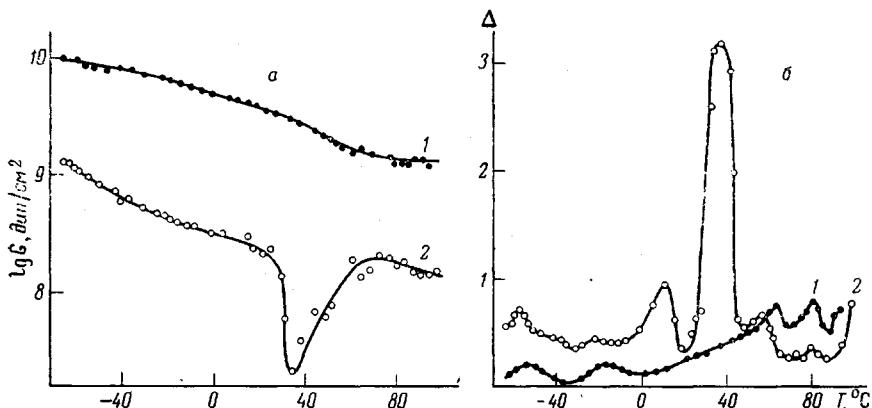


Рис. 2. Температурная зависимость динамического модуля сдвига G (а) и декремента затухания свободных колебаний Δ (б) для образцов полидиметилакрилат (олиготетраметиленгликолов) с молекулярным весом 460 (1) и 5600 (2)

В отличие от кривой 1, на температурной зависимости логарифмического декремента затухания свободных колебаний (кривая 2) наблюдается два дополнительных максимума — при 35 и 10° . Максимум при 35° соответствует наибольшей интенсивности потерь механической энергии при переходе первого рода — плавлении кристаллов олиготетраметиленоксидных цепей пространственной сетки полимера. Второй максимум (при 10°) связан с процессом плавления тех участков олиготетраметиленоксидных цепей, которые были закристаллизованы при температурах ниже комнатной [6]. Аналогичные максимумы отсутствуют на кривой аморфного полимера I, характеризующегося высокой плотностью спициков и не способного к кристаллизации.

В первом приближении максимум при 80° , по-видимому, связан с размораживанием движения более крупных кинетических единиц.

Таким образом, в исследованных объектах проявляется множественность переходов, обусловленных наличием двух типов цепей — политетраметиленоксидных и полиметакрилатных и их самостоятельностью и взаимозависимостью.

Выводы

Исследование вязкоупругого поведения сетчатых полимеров α,ω -диметакрилат (олиготетраметиленгликолов) методом свободных колебаний показало, что множественность переходов (два α -перехода, два β -перехода и др.), наблюдавшихся в этих полимерах, обусловлена наличием макрочепей двух типов — полиметакрилатных и олиготетраметиленоксидных.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
19 III 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. Сб. Переходы и релаксационные явления в полимерах, изд-во «Мир», 1968.
2. N. G. McCrum, B. E. Read, G. Williams, *Anelastic and dielectric effects in polymeric solids*, London — New York, 1967.
3. И. И. Переpeчко, Л. А. Квачева, Л. А. Ушаков, А. Я. Светов, В. А. Гречишкina, Пласт. массы, 1970, № 8, 43.
4. А. А. Берлин, Н. Г. Матвеева, Э. С. Панкова, Высокомолек. соед., A9, 1325, 1967.
5. I. Plazek, M. M. Vrgapskem, J. W. Berge, Trans. Sol. Rheol., 2, 39, 1958.
6. А. А. Берлин, О. Г. Сельская, Э. С. Панкова, Э. С. Мамедова, Н. Г. Матвеева, Высокомолек. соед., A10, 2642, 1968.

УДК 541.64:547.538.3

ПОЛУЧЕНИЕ И СТРУКТУРА ОЛИГОМЕРОВ *n*-ДИЗОПРОПЕНИЛБЕНЗОЛА

*P. M. Насирова, А. Н. Виноградов, Е. А. Мушина,
М. В. Шишикина, Б. А. Кренцель, В. А. Беляев*

Мономеры диалкенилароматического ряда широко используются в синтезе сетчатых полимеров. Ранее была показана [1] возможность структурирования олигомеров *n*-дизопропенилбензола (ДИПБ) со стиролом и *α*-метилстиролом. Авторы работы [2] рассматривают сополимеризацию *m*- и *n*-дивинилбензола со стиролом как трехмерную полимеризацию. Под влиянием катализаторов катионного типа ($TiCl_4$, $SnCl_4$) осуществляется полимеризация ДИПБ в насыщенные и ненасыщенные полимеры, содержащие бензольные кольца в основной цепи [3]. Нами исследована полимеризация ДИПБ по анионному механизму с использованием в качестве инициатора *n*-бутиллития. Получение индивидуальных полифункциональных олигомеров ДИПБ может представить интерес для регулируемого синтеза сетчатых полимеров.

Синтез ДИПБ осуществляли методом жидкофазного окисления *n*-дизопропилбензола до (*α* — *α'*)-диоксидизопропенилбензола с последующей дегидратацией последнего в ДИПБ.

Полученный ДИПБ, по данным хроматографического анализа, был 100%-ной чистоты.

Полимеризацию ДИПБ проводили в тетрагидрофуране и в бензоле при 20—40° и мольных отношениях мономер : инициатор от 4:1 до 90:1 в атмосфере очищенного аргона. *n*-Бутиллитий синтезировали по методу [4], а содержание его в растворе определяли методом двойного титрования [5].

Интенсивное вишневое окрашивание раствора, характерное для анионной полимеризации, свидетельствовало об образовании «живых» полимерных цепей. Конверсия мономера достигала 100%.

Бромное число полимера, определенное по способу Мак-Иллина, составляет 65, что свидетельствует о наличии ~ 50% непрореагировавших изопропенильных групп на исходном мономере. Молекулярные веса олигомеров, определенные криоскопическим методом, были равны 500, 950, 1600. Термическое разложение поли-*n*-дизопропенилбензола (ПДИПБ), проведенное в аргоне, характеризовалось максимумом основного разложения при 260—280°*. Структуру получаемых олигомеров определяли методом ИК-спектроскопии.

В ИК-спектре ДИПБ (рисунок, кривая 1) наблюдаются полосы, соответствующие всем элементам структуры молекулы. Полосы 845 и

* Выражаем благодарность З. С. Смуткиной за проведение гравиметрического исследования ПДИПБ.