



Таблица 1

Межплоскостные расстояния и интенсивность дифракционных максимумов олигооксиэтиленуретанметакрилатов и сетчатых полимеров на их основе

Среднечисленный мол. вес ОУМ-												Среднесеточный мол. вес ПУМ-										Полиэтиленгликоль с $M_n = 15000$	
670		990		1200		2250		3600		6600		670		990		2250		3600		6600			
d, Å	I	d, Å	I	d, Å	I	d, Å	I	d, Å	I	d, Å	I	d, Å	I	d, Å	I	d, Å	I	d, Å	I	d, Å	I		
—	—	—	—	—	—	5,93	1	5,96	3	5,85	2	—	—	—	—	—	—	5,98	1	6,06	1	5,73	1
—	—	5,20	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5,21	3
—	—	—	—	—	—	4,63	7	4,64	8	4,65	7	—	—	—	—	4,61	4	4,63	5	4,62	7	4,64	7
4,39	6	—	—	4,21д*	7	—	—	—	—	—	—	44,3	д	4,43д	—	—	—	—	—	4,48	—	4,48	4
3,75	4	—	—	—	—	3,80	10	3,78	10	3,81	10	—	—	—	—	3,81	6	3,83	8	3,77	10	3,81	10
—	—	3,53	5	—	—	—	—	3,27	5	3,30	6	—	—	—	—	—	—	3,34	4	3,35	5	3,37	3
—	—	—	—	—	—	3,27	5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	2,99	2	—	—	2,94	1	2,99	1	2,95	2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3,16	1
—	—	2,71	1	—	—	2,68	1	—	—	2,72	2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2,92	1
—	—	—	—	—	—	2,46	5	2,50	5	2,49	5	—	—	—	—	—	—	2,51	4	2,48	5	2,48	5
—	—	—	—	—	—	2,26	3	2,27	4	2,26	4	22,6	д	2,25	д	2,25	2	2,30	2	2,27	3	2,26	2
—	—	—	—	—	—	2,08	2	2,09	3	2,10	2	—	—	—	—	—	—	—	—	2,10	2	2,10	1
—	—	—	—	—	—	1,98	1	2,01	3	1,99	2	—	—	—	—	—	—	—	—	2,10	2	—	—
—	—	—	—	—	—	1,88	1	1,97	1	1,91	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

\* д — диффузное кольцо.

Таблица 2

Температурные изменения дифракционной картины ОУМ с  $\bar{M}_n = 2500$  и 3600

ОУМ-2500 (т. пл. 48°)								ОУМ-3600 (т. пл. 56°)																			
20°		33°		47°		57°		20°		53°		54°		55°		55,5°		56°		56,5°		20°*		20°**		20°***	
d, Å	I	d, Å	I	d, Å	I	d, Å	I	d, Å	I	d, Å	I	d, Å	I	d, Å	I	d, Å	I	d, Å	I	d, Å	I	d, Å	I	d, Å	I	d, Å	I
5,98	1	—	—	—	—	—	—	5,96	3	5,98	2	—	—	5,98	1	5,87	1	—	—	—	—	5,87	3	6,19	3	5,87	3
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5,02	1	5,16	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4,63	7	4,66	7	4,70	6	—	—	4,64	8	4,64	8	4,59	8	4,58	7	4,69	7	—	—	—	—	4,59	8	4,71	8	4,68	8
—	—	—	—	—	—	4,45	д	—	—	—	—	4,21	2	4,18	2	4,20	2	4,21	д	4,21	д	—	—	—	—	—	—
3,80	10	3,77	10	3,97	6	—	—	3,78	10	3,80	10	3,77	10	3,75	8	3,83	8	—	—	—	—	3,77	10	3,87	10	3,87	10
3,27	5	3,37	5	—	—	—	—	3,34	5	3,37	5	3,34	5	3,31	4	3,38	4	—	—	—	—	3,34	5	3,45	5	3,35	5
2,94	1	—	—	—	—	—	—	2,99	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2,94	2	3,01	1	2,94	2
2,68	1	2,53	6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2,72	1	—	—	2,72	2
2,46	5	—	—	—	—	—	—	2,50	5	2,52	5	2,48	6	2,46	4	2,52	4	—	—	—	—	2,50	6	2,57	5	2,52	5
2,26	3	2,29	4	—	—	—	—	2,27	4	2,28	3	2,26	4	2,24	2	2,29	1	—	—	—	—	2,26	5	2,33	4	2,26	4
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2,17	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2,08	2	2,03	3	—	—	—	—	2,09	3	2,11	2	2,10	3	2,08	1	2,08	2	—	—	—	—	2,09	2	2,15	2	2,11	2
—	—	—	—	—	—	—	—	2,01	3	2,01	1	1,99	2	—	—	—	—	—	—	—	—	2,00	3	2,04	3	2,01	2
1,88	1	1,93	1	—	—	—	—	1,97	1	—	—	—	—	1,97	1	—	—	—	—	—	—	1,92	2	1,95	1	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,88	1	—	—	1,88	2
—	—	—	—	—	—	—	—	1,71	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,82	2
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,72	1	1,73	1	1,70	2

\* Образец А; \*\* образец Б; \*\*\* образец В.

Трехмерные полимеры (ПУМ), полученные радикальной полимеризацией олигомерных веществ [4], представляли собой прозрачные стекла, эластики или жесткие кристаллические пластики, превращающиеся в резиноподобные материалы выше температуры плавления.

В табл. 1 приведены значения межплоскостных расстояний  $d$  и интенсивности дифракционных максимумов  $I$ , оцененные по десятибалльной шкале, олигомеров и полимеров, полученных из соответствующих рентгенограмм. Из таблицы видно, что первые представители олигомеров ( $\bar{M}_n=670$  и 990) характеризуются наличием небольшого числа относитель-

Таблица 3  
Изменение положения и ширины наиболее сильных дифракционных максимумов ОУМ с  $\bar{M}_n=3600$  вблизи температуры плавления

$T, ^\circ\text{C}$	$d, \text{Å} \pm 0,05$	Ширина рефлексов, мм
20,0	4,65 — 3,84	0,72 — 0,71
53,0	4,70 — 3,86	0,66 — 0,76
54,0	4,64 4,21 3,84	0,54 0,3 0,65
55,0	4,69 4,23 3,84	0,41 0,3 0,60
55,0	4,68 4,23 3,87	0,49 0,3 0,56
55,5	4,74 4,23 3,89	0,43 0,3 0,50
56,0	— 4,26 —	— 1,55 —
56,5	— 4,26 —	— 1,79 —
20*	4,68 — 3,82	0,79 — 0,82
20**	4,88 — 3,97	0,84 — 1,04
20***	4,68 — 3,84	0,81 — 0,91

\* Образец А; \*\* образец Б; \*\*\* образец В.

но широких дифракционных максимумов, положения которых свидетельствуют о том, что эти олигомеры кристаллизуются с образованием молекулярных кристаллических решеток, свойственных каждому из этих соединений. Олигомер с  $\bar{M}_n=1200$  при комнатной температуре является аморфным веществом, и рентгенограмма его характеризуется диффузным гало. С увеличением молекулярного веса (более 1500) олигомеры кристаллизуются с формированием кристаллов одинакового строения со структурой, аналогичной структурной группе исходных олигоэтиленгликолей. В таблице для сравнения приведены значения  $d$  и  $I$  полиэтиленгликоля с  $\bar{M}_n=15\,000$ , которые соответствуют литературным данным [5]. Это свидетельствует о том, что при больших значениях молекулярных весов исследуемых олигомеров за образование кристаллической структуры ответственны только олигоэтиленоксидные блоки.

Трехмерные полимеры с высокой плотностью сшивки, полученные отверждением олигомеров с  $\bar{M}_n \leq 1500$ , представляют собой при комнатной температуре аморфные вещества и рентгенограммы их характеризуются диффузным гало. Полимеры, полученные на основе олигомеров с большими молекулярными весами, являются кристаллическими веществами с кристаллической решеткой, аналогичной решетке исходных олигомеров. Уменьшение плотности сшивки полимеров влечет за собой прогрессирующее сужение интенсивных рефлексов и появление рефлексов при больших углах отражения.

Рентгенографическое изучение олигомеров и сетчатых полимеров при повышенных температурах показало, что с ростом температуры наблюдается общая тенденция падения интенсивности дифракционных максимумов со стороны больших углов отражения при сохранении высокой интенсивности дифракционных максимумов при малых углах. Затем при температурах, близких к температуре фазового перехода, дальние рефлексы исчезают, а максимумы  $d=4,64$  и  $3,78$  переходят в узкое диффузное кольцо (табл. 2). Точность измерения температуры  $\pm 1^\circ$ .

Более тщательное исследование температурной зависимости структуры олигомера с  $\bar{M}_n=3600$  показало, что кристаллическая решетка не претерпевает существенных изменений в широком температурном диапазоне вплоть до температур на 3–4° ниже температуры плавления (56°). При дальнейшем повышении температуры порядок в системе существенно увеличивается и между максимумами с  $d=4,64$  и 3,78 Å появляется новый рефлекс с  $d=4,21$  Å. При незначительном уменьшении общей интенсивности рефлексов дифракционная картина сохраняется вплоть до температур плавления (табл. 2). С повышением температуры от 20 до 55,5° положение этих максимумов постепенно смещается в сторону увеличения межплоскостных расстояний, а ширина рефлексов уменьшается и вблизи температуры плавления составляет 0,43, 0,3 и 0,5 мм соответственно (табл. 3). При 56° все дифракционные максимумы при больших углах отражения исчезают, а рефлексы с  $d=4,65$ ; 3,78 и 4,21 Å переходят в относительно узкое интенсивное диффузное кольцо (4,21 Å).

Кажущееся увеличение порядка в системе и появление нового рефлекса у олигомера вблизи температуры плавления, по-видимому, обусловлено тем, что благодаря увеличению подвижности молекул олигомера при повышенных температурах происходит некоторая перестройка структуры, связанная с переходом олигомера в жидкокристаллическое состояние. В результате температурная дезорганизация системы вследствие колебательных движений атомных групп и участков молекул компенсируется возникновением упорядоченных областей несколько иной структуры, которая сохраняется вплоть до фазового перехода.

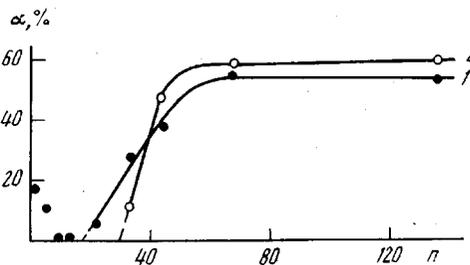
Были предприняты попытки зафиксировать кристаллическую структуру при 54°. Образец олигомера, выдержанный при 54° в течение 3 час., подвергали быстрому замораживанию жидким азотом (образец А), медленному охлаждению (0,5 град/час) (образец Б) или быстрому охлаждению (100 град/час) (образец В) до комнатной температуры. Однако это не привело к желаемому результату. Рентгенограммы образцов А, Б, В, снятые при комнатной температуре, не отличаются от рентгенограмм исходного олигомера, наблюдается лишь некоторое смещение и уширение интенсивных максимумов (табл. 2).

Определение степени кристалличности гомологического ряда олигомеров и сетчатых полимеров на их основе показало, что степень кристалличности низкомолекулярных олигомеров не велика (рисунок). Низкая степень кристалличности первых представителей олигомерного ряда объясняется, по-видимому, трудностью установления совершенного порядка в системе из-за высокой вязкости расплавов и повышенной склонности этих веществ к переохлаждению, обусловленных большими межмолекулярными взаимодействиями толуилендиуретановых группировок.

Аморфные олигомеры ( $\bar{M}_n \sim 1200$ ) лежат в области перехода кристаллической решетки от молекулярной, характерной для низкомолекулярных веществ, к решетке полимера, определяемой структурой повторяющихся звеньев.

С увеличением молекулярного веса олигомеров (более 1200) степень кристалличности возрастает и достигает практически постоянных значений при  $\bar{M}_n \geq 3000$ .

Сетчатые полимеры, полученные из низкомолекулярных олигомеров, являются аморфными веществами. С увеличением размера междуузловых



Зависимость степени кристалличности  $\alpha$  олигомеров (1) и сетчатых полимеров олигооксиэтиленуретанметакрилатов (2) от размера олигомерного блока  $n$

цепей, начиная с  $\bar{M}_c \geq 2000$ , трехмерные полимеры приобретают способность к установлению порядка в олигоэтиленоксидных блоках. Степень кристалличности полимеров возрастает с уменьшением плотности сшивки и достигает практически постоянных значений при тех же размерах межузловых цепей, как и у исходных олигомеров.

Найденные экстраполяцией предельные значения олигомерного блока, при которых возможна кристаллизация олигомеров и сетчатых полимеров на их основе, равны  $n=16-18$  ( $\bar{M}_n=1300-1350$ ) и  $\sim 30$  ( $\bar{M}_c \sim 1900$ ) соответственно. Отсюда следует, что наличие неспособных к кристаллизации полиметакрилатных цепей и толуилендиуретановых групп, расположенных в непосредственной близости от них, затрудняет кристаллизацию олигоэтиленоксидных блоков, что приводит к уменьшению отрезка цепи, способного к кристаллизации в сетке, на  $\sim 12-14$  этиленоксидных звеньев.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
27 VI 1974

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Г. Матвеева, С. Г. Панкова, О. Г. Сельская, Докл. АН СССР, 173, 364, 1967.
2. А. А. Берлин, Н. Г. Матвеева, М. Я. Кушнерев, Э. С. Панкова, Э. С. Мамедова, Высокомолек. соед., А10, 2635, 1968.
3. З. Г. Земскова, Н. Г. Матвеева, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., А15, 724, 1973.
4. Н. Г. Матвеева, З. Г. Земскова, Ю. М. Сивергин, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., А16, 588, 1974.
5. F. P. Price, R. W. Kilb, J. Polymer Sci., 57, 395, 1962.