

УДК 541.64 : 539.199

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ МОЛЕКУЛЯРНОГО ДВИЖЕНИЯ  
В ТРЕХМЕРНЫХ ПОЛИМЕРАХ  
ДИМЕТАКРИЛАТОЛИГОТЕТРАМЕТИЛЕНГЛИКОЛЕЙ

*А. А. Берлин, Ю. В. Зеленев, Н. Г. Матвеева,  
Ю. М. Сивергин, В. Н. Федорова*

Изучена молекулярная подвижность в трехмерных полимерах, полученных отверждением диметакриловых эфиров олиготетраметиленгликолов различной молекулярной массы. Динамическими механическими методами выявлено несколько релаксационных переходов, особенности проявления которых определяются размером олигомерных блоков. Начиная с определенной длины блока, в исследованных полимерах, наряду с сегментальным движением в главных полиметакрилатных цепях, проявляется сегментальная подвижность в олиготетраметиленоксидных блоках.

В работе изучена молекулярная подвижность трехмерных полимеров на основе тетрафункциональных олигомеров  $\alpha$ ,  $\omega$ -диметакриловых эфиров олиготетраметиленгликолов (ДМТГ) с молекулярной массой 430–8100 общей формулы:  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}[(\text{CH}_2)_n\text{OC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2]$ , где  $n=4, 11, 77$  и  $110$ . Трехмерные полимеры с различной плотностью химических спицок были получены отверждением (при постепенном повышении температуры от 343 до  $393^\circ\text{K}$  в присутствии перекиси бензоила) олигомеров различной молекулярной массы, синтезированных регулируемой катионной полимеризацией тетрагидрофурана в присутствии метакрилового ангидрида в качестве агента передачи цепи [1]. Полимеры с высокой плотностью спицки, полученные из низкомолекулярных олигомеров ( $M_n=430$  и  $930$ ), при комнатной температуре являются аморфными веществами, а полимеры на основе олигомеров большей молекулярной массы ( $M_n=5600$  и  $8100$ ) – кристаллическими [2] (табл. 1).

Трехмерные полимеры  $\alpha$ ,  $\omega$ -диметакриловых производных олигоэфирдиолов представляют собой системы, полиметакрилатные цепи которых связаны между собой в каждом звене олигомерными блоками. Величина

Таблица 1  
Некоторые характеристики исследуемых полимеров ДМТГ

Полимер	$M_n$ исходного олигомера	Глубина полимериза- ции Г, %	Плотность при $293^\circ\text{K}$ , $\text{g}/\text{cm}^3$	Степень кри- сталлизации при $290^\circ\text{K}$ , %	$T_{\text{пл}}^*$ , $^\circ\text{K}$
ДМТГ	430	85	1,082	Аморфный	–
ДМТГ-11	930	100	1,052	»	284
ДМТГ-77	5600	100	1,005	40	305
ДМТГ-110	8100	100	0,995	40	303

\* Определено методом ДТА [9].

этих блоков определяется молекулярной массой исходных олигомеров. Характерной особенностью таких систем является локализация узлов сетки вдоль полиметакрилатных цепей.

Молекулярная подвижность в трехмерных полимерах ДМТГ изучена динамическими методами (свободных затухающих колебаний [3] и вынужденных резонансных колебаний [4]) в широком температурном интервале ( $150\text{--}350\text{--}450^\circ\text{K}$ ).

Рассмотрим полученные экспериментальные результаты. В области низких температур ( $T \leq 150^\circ\text{K}$ ) независимо от величины  $M_n$  олигомера значения модулей  $G'$  и  $E'$  близки между собой (рис. 1). При температурах выше  $150^\circ\text{K}$  поведение полимеров существенно различается в зависимости от плотности сетки. Изменение модулей с повышением температуры для полимера ДМТГ-4 происходит постепенно и значения их в области  $150\text{--}450^\circ\text{K}$  уменьшаются приблизительно на порядок. Уменьшение модулей для полимеров ДМТГ-77 и ДМТГ-110, являющихся частично-кристаллическими веществами и характеризующихся малой плотностью химических сшивок, происходит более интенсивно во всем изучаемом температурном диапазоне; резкое падение модуля наблюдается в области фазового перехода. Что же касается полимера ДМТГ-11, то скорость изменения модулей с температурой у него наибольшая: в интервале  $150\text{--}275^\circ\text{K}$  модули падают почти на два порядка (рис. 1).

Кривые температурных зависимостей механических потерь  $\Delta$  и  $\text{tg } \delta$  для изучаемых полимеров (рис. 2) имеют сложный характер, свидетельствующий о различных процессах молекулярного движения. Число, положение и интенсивность максимумов механических потерь различны и зависят от плотности химических сшивок, т. е. от величины межузловых цепей.

Отнесение максимумов механических потерь к тому или иному механизму молекулярного движения производилось путем сопоставления результатов, полученных для изученных полимеров друг с другом, с учетом температурного положения переходов, анализа формы максимумов зависимостей  $\Delta$  и  $\text{tg } \delta$  от температуры, значений температурных коэффициентов времен релаксации  $U$ , величин коэффициентов объемного расширения  $\beta_x$  [5] и сравнения с имеющимися литературными данными по линейным аналогам [6].

Низкотемпературный переход, наблюдаемый при  $140\text{--}170^\circ\text{K}$  ( $\beta_1$ -переход) (рис. 2, a), связан, по-видимому, с несколькими видами молекулярного движения: подвижностью метиленовых групп в олиготетраметиленоксидных цепях, непрореагировавших непредельных групп в олигомерных блоках, подвешенных к трехмерному каркасу, концевых групп, образовавшихся при актах инициирования и обрыва цепи в процессе отверждения. В пользу этого заключения можно привести следующие факты.

1. Зависимость положения и интенсивности максимума от молекулярной массы. Для полимера с малой молекулярной массой (масса исходного олигомера 430) температурное положение этого максимума несколько выше, а интенсивность больше, чем для других полимеров, что связано с большей жесткостью системы и меньшей глубиной полимеризации при отверждении, в результате чего концентрация подвешенных групп выше, чем в случае других полимеров, для которых  $\Gamma \sim 100\%$ .

2. Положение  $\beta_1$ -максимума совпадает с положением максимума механических потерь, наблюдавшегося у линейных политетраметиленоксидов [6], обусловленного движением  $\text{CH}_2$ -групп. С увеличением размера межузловых олиготетраметиленоксидных блоков наблюдается тенденция к сдвигу температурного положения этого максимума в сторону более низких температур. (В силу экспериментальных ограничений полностью промерить область  $\beta_1$ -перехода не удалось.)

3. Сопоставление кривых  $\Delta-T$  для частично-кристаллических полимеров позволяет сделать вывод о том, что для этих полимеров  $\beta_1$ -переход оп-

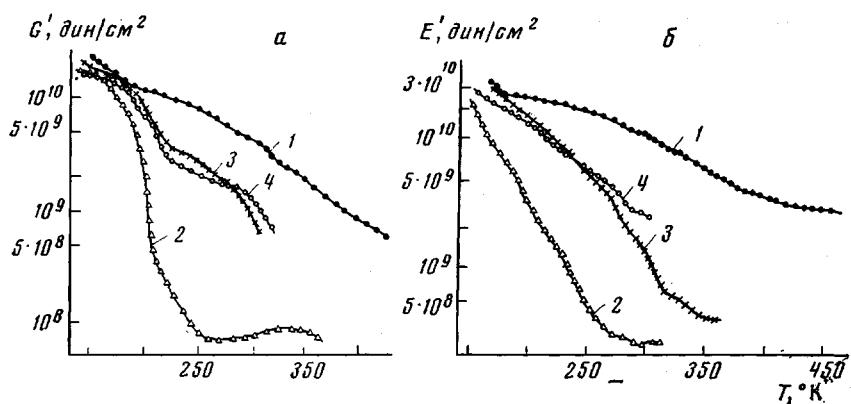


Рис. 1. Температурные зависимости модуля сдвига (а) и модуля упругости (б) для ДМТГ-4 (1), ДМТГ-11 (2), ДМТГ-77 (3), ДМТГ-110 (4)

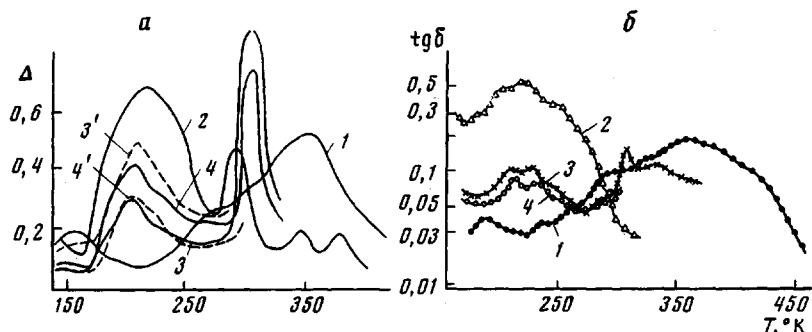


Рис. 2. Температурная зависимость логарифмического декремента затухания  $\Delta$  (а) и тангенса угла механических потерь  $\operatorname{tg} \delta$  (б) для ДМТГ-4 (1), ДМТГ-11 (2), ДМТГ-77 (3), ДМТГ-110 (4)

ределяется, в основном, подвижностью метиленовых групп тетраметиленоксидных звеньев, находящихся в аморфных областях. Об этом свидетельствуют как большая интенсивность  $\beta_1$ -перехода в случае полимера ДМТГ-110, характеризующегося (по рентгенографическим и дилатометрическим данным) менее совершенным кристаллическим порядком, чем полимер ДМТГ-77, так и увеличение интенсивности максимума у образца ДМТГ-77, подвергнутого аморфизации, т. е. образца, выдержанного в течение 1 часа при  $T > T_{\text{пл}}$ , а затем быстро охлажденного жидким азотом (рис. 2, а, кривая 3').

Температурный коэффициент времен релаксации для  $\beta_1$ -перехода составляет 5–8 ккал/моль и по порядку величин соответствует температурным коэффициентам времен релаксации для подобных небольших группировок [7].

Для полимеров с величиной межузловых цепей  $\bar{M}_n = 930, 5600, 8100$  на кривых  $\Delta$ ,  $\operatorname{tg} \delta - T$  в интервале 170–250° К наблюдается широкий максимум, обусловленный сегментальным движением в олигомерном блоке —  $\alpha_1$ -переход, соответствующий  $\alpha$ -переходу линейного тетраметиленоксида [6]. С уменьшением плотности химической связи, т. е. с увеличением размера межузловых блоков, положение этого максимума несколько сдвигается в область более низких температур. Наибольшим значением максимума механических потерь в этой температурной области характеризуется полимер с  $\bar{M}_n = 930$ .

Зависимость интенсивности  $\alpha_1$ -перехода от величины (массы) олигомерного блока имеет экстремальный характер (с положением максимума в области  $\bar{M}_n \sim 2000$ ) и с увеличением  $\bar{M}_n$  стремится к значению, известному

для линейного политетраметиленоксида [6] (рис. 3). На этом же рисунке приведены данные для коэффициента объемного расширения  $\beta_x$  [5], которые подтверждают обнаруженную зависимость.

Экстремальный характер зависимости максимума механических потерь (и коэффициента  $\beta_x$ ) в области  $\alpha_1$ -перехода от молекулярной массы олигомерного блока связан с тем фактом, что с увеличением размера блока олиготетраметиленоксидные цепи приобретают способность к кристаллизации. Образование кристаллитов приводит к увеличению жесткости полимерной

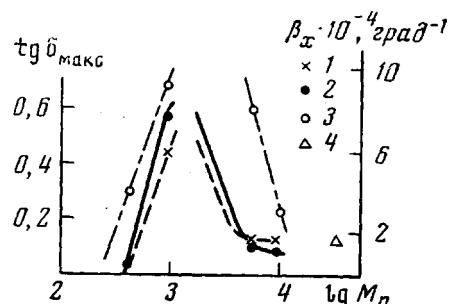


Рис. 3. Зависимость максимального значения факторов механических потерь и коэффициента объемного расширения для  $\alpha_1$ -перехода от массы олигомерного блока в полимерах ДМТГ:

1 — метод вынужденных резонансных колебаний, 2 — метод свободных затухающих колебаний, 3 — дилатометрия, 4 — значение  $\tan \delta$  для линейного политетраметиленоксида

матрицы за счет возникновения дополнительных физических узлов и уменьшению доли аморфной фазы, в которой, в основном, реализуется сегментальное движение. Аморфизация образца кристаллического полимера, приводящая к увеличению аморфной фазы, вызывает возрастание интенсивности максимума  $\alpha_1$ -перехода (рис. 2, а, кривая 3').

Обращает на себя внимание несимметричность формы кривых  $\alpha_1$ -перехода (рис. 2), правые ветви которых имеют перегибы, свидетельствующие о наложении различных релаксационных процессов в этом интервале температур. Температурный коэффициент для  $\alpha_1$ -перехода равен 10–15 ккал/моль.

У полимера ДМТГ-4, характеризующегося высокой густотой химической спшивки, релаксационные процессы, связанные со значительными механическими потерями в этой области, отсутствуют вследствие малой величины олигомерного блока (~4 тетраметиленоксидных звена) и высокой концентрации жестких стерически затрудненных полиметакрилатных цепей.

Сопоставление данных по молекулярной подвижности трехмерных полимеров ДМТГ в области  $\alpha_1$ -перехода позволяет сделать вывод, что величина олиготетраметиленоксидного сегмента соответствует массе  $430 < M < 900$ .

В интервале 260–300° К на кривых  $\Delta$ ,  $\tan \delta - T$  у полимера ДМТГ-4 имеется перегиб, а у полимера ДМТГ-11 — максимум (рис. 2, а), обусловленные движением звеньев в полиметакрилатных цепях, —  $\beta_2$ -переход. Температурный коэффициент  $U$  для этого перехода составляет 17–20 ккал/моль. У полимеров ДМТГ-77 и ДМТГ-110 с малой концентрацией полиметакрилатных цепей этот переход перекрывается процессами плавления и кристаллизации участков олиготетраметиленоксидных цепей, закристаллизованных при температуре ниже комнатной [8].

Четко выраженный переход, проявляющийся при 300–320° К, на кривых  $\Delta - T$  для частично-кристаллических полимеров ДМТГ-77 и ДМТГ-110 и отсутствующий у аморфных, соответствует наибольшей интенсивности механических потерь, связанных с плавлением в кристаллитах, образованных олиготетраметиленоксидными блоками. Температурное положение этого перехода не зависит от частоты внешнего воздействия и совпадает с исчезновением рентгенографических дифракционных максимумов и появ-

Таблица 2

Температурное положение и величина температурных коэффициентов  
релаксационных переходов, полученных методом свободных колебаний  
для полимеров ДМТГ

Полимер	$\beta_1$ -переход		$\alpha_1$ -переход		$\beta_2$ -переход		Плавле- ние при $T, ^\circ\text{K}$	$\alpha_2$ -переход	
	$T, ^\circ\text{K}$	$U$	$T, ^\circ\text{K}$	$U$	$T, ^\circ\text{K}$	$U$		$T, ^\circ\text{K}$	$U$
ДМТГ-4	150	8–6	Не наблюда- ется		285	18	–	350–360	25
ДМТГ-11	140	–	215	–	295	–	–	350	–
ДМТГ-77	155	8,0	210	14	Не наблюда- ется		308–320	–	–
ДМТГ-110	150	5,4	205	9–13	Не наблюда- ется		308–316	–	–

лением диффузного галло [2], а также с эндотермическими пиками плавления на кривых ДТА [9] \*.

Перегибы на зависимостях  $\Delta$ ,  $\text{tg } \delta - T$  при  $T \sim 310^\circ\text{K}$  связаны, по-видимому, с процессом стеклования главных полиметакрилатных цепей и с движением крупных структурных элементов, так как с повышением температуры в кооперативное движение вовлекаются участки сетки все больших размеров —  $\alpha_2$ -переход.

Для полимера ДМТГ-11, начиная с  $T \sim 300^\circ\text{K}$ , величина модуля не уменьшается, а увеличивается (рис. 1, a). Такое же повышение упругости системы было обнаружено при одноосном сжатии образцов в процессе термомеханических испытаний [9]. Подобная зависимость для равновесного модуля наблюдалась и в случае полиуретановых эластомеров [10]. Одной из причин такого поведения может быть изменение упругости цепей, связанное с конформационными превращениями. Характеристики обнаруженных переходов приведены в табл. 2.

Институт  
химической физики АН СССР

Поступила в редакцию  
19 IX 1975

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Э. С. Панкова, Диссертация, 1969.
2. А. А. Берлин, Н. Г. Матвеева, М. Я. Кушнерев, Э. С. Панкова, Э. С. Мамедова, Высокомолек. соед., A10, 2635, 1968.
3. Ю. В. Зеленев, В. Н. Федорова, Ю. М. Сивергин, С. К. Орджоникидзе, А. Д. Марголин, В. А. Цыбизов, Заводск. лаб., 39, 1410, 1973.
4. Ю. В. Зеленев, Г. М. Бартенев, Г. К. Демишин, Заводск. лаб., 29, 868, 1963.
5. Н. Г. Матвеева, В. Н. Федорова, Ю. М. Сивергин, А. А. Берлин, Ю. В. Зеленев, Plaste und Kautschuk, 21, 191, 1974.
6. N. G. McGrum, B. E. Read, G. Williams, Unelastic and dielectric effects in Polymeric Solids, London — New York — Sydney, 1967, p. 561.
7. И. И. Перепечко, Акустические методы исследования полимеров, «Химия», 1973.
8. А. А. Берлин, Н. Г. Матвеева, Э. С. Панкова, Высокомолек. соед., A9, 1325, 1967.
9. А. А. Берлин, О. Г. Сельская, Э. С. Панкова, Э. С. Мамедова, Н. Г. Матвеева, Высокомолек. соед., A10, 2642, 1968.
10. Ю. С. Липатов, Ю. Ю. Керча, Л. М. Сергеева, Структура и свойства полиуретанов, «Наукова думка», 1970.

\* Исследование частично-кристаллических полимеров ДМТГ-77, ДМТГ-110 и аморфного полимера ДМТГ-11 при более высоких температурах не проводилось, так как поведение этих полимеров перестает подчиняться линейному закону.