

УДК 541.64:539.2

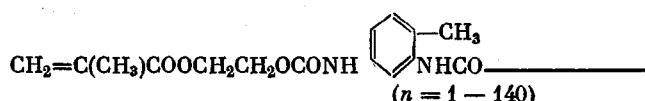
НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ В СЕТЧАТЫХ  
ПОЛИМЕРАХ *$\alpha$ ,  $\omega$ -бис-(4-метакрилоксиэтилкарбаматтолуилен-2-карбаминовых)эфиры олигоэтиленгликолей**Матвеева Н. Г., Федорова В. Н., Берлин А. А.*

Методом радиотермолюминесценции изучены низкотемпературные переходы в сетчатых полимерах  $\alpha$ ,  $\omega$ -бис-(4-метакрилоксиэтилкарбаматтолуилен-2-карбаминовых)эфиров олигоэтиленгликолей различной молекулярной массы ( $6 \cdot 10^2$ — $7 \cdot 10^3$ ). Обнаружено два типа релаксационных процессов:  $\gamma$ -дисперсия, связанная с подвижностью метильных групп полиметакрилатных цепей, и  $\beta$ -переход, обусловленный размораживанием метиленовых групп в олигоэтиленоксидных блоках. Изменение температурного положения  $\gamma$ - и  $\beta$ -переходов в зависимости от густоты химической сетки носит антибаттый характер, за исключением первых двух представителей ряда с наибольшей густотой химических спивок.

Исследование релаксационных переходов в трехмерных полимерах на основе полимеризационноспособных олигомеров с метакрилатными концевыми группами представляет значительный интерес, так как позволяет установить четкую связь между релаксационными явлениями и структурой полимеров, которую можно изменять в желаемом направлении, меняя молекулярную массу исходных олигомер-гомологов. Такие полимеры представляют собой спитые привитые сополимеры, полиметакрилатные цепи которых связаны друг с другом в каждом звене олигомерными блоками различной величины в зависимости от молекулярной массы исходных веществ. Характерной особенностью этих сетчатых полимеров является локализация узлов спивки на полиметакрилатных цепях. С изменением молекулярной массы олигомеров в трехмерных полимерах меняется соотношение основных полиметакрилатных цепей и межузловых блоков. Использование олигомеров с узким ММР позволяет получать сетчатые полимеры с близкими по размеру межузловыми цепями, в результате чего более четко проявляются особенности их поведения.

Цель данной работы — изучение зависимости низкотемпературных релаксационных переходов от величины межузловых блоков сетчатых полимеров.

Объектами исследования служили трехмерные полимеры  $\alpha$ ,  $\omega$ -бис-(4-метакрилоксиэтилкарбаматтолуилен-2-карбаминовых)эфиров олигоэтиленгликолей различной молекулярной массы общей формулы



Молекулярная масса олигомеров изменялась от 660 до 6900 [1].

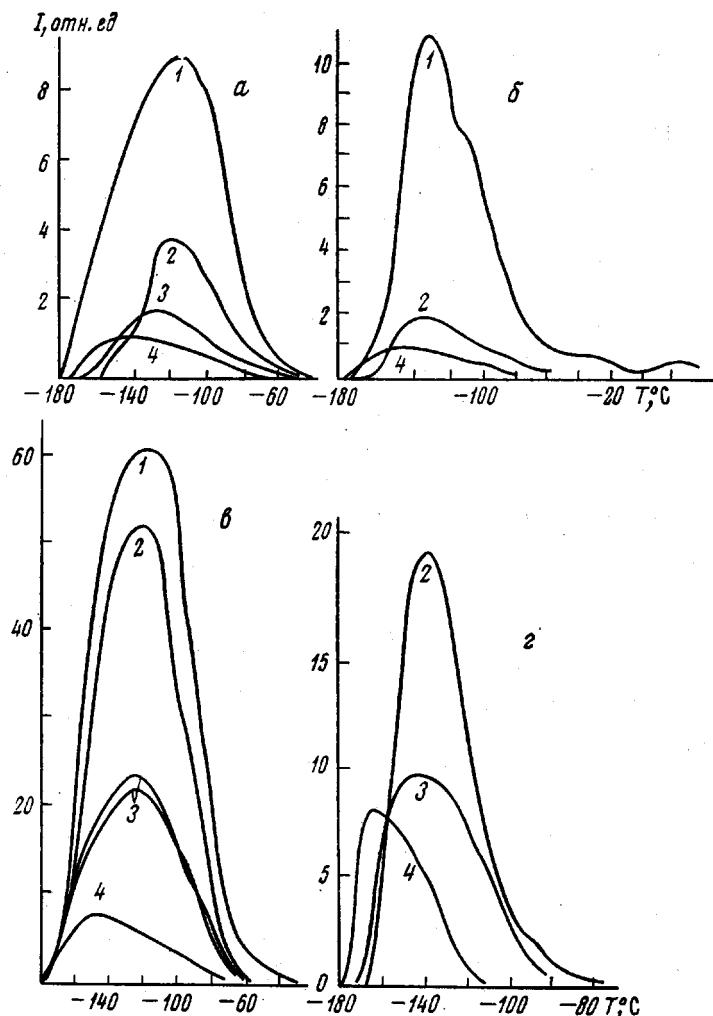


Рис. 1. Кривые высыпания пространственно-сетчатых полимеров  $\alpha,\omega$ -бис-(4-метакрилоксиэтилкарбаматтолуилен-2-карбаминовых)эфиров олигостиленгликолей.  $M_c=670$  (а), 970 (б), 2500 (в) и 6900 (г). Скорость разогрева образцов, град/мин: 1 – 20; 2 – 15; 3 – 10; 4 – 5

Полимеризацию осуществляли под действием ДАК (0,5 вес. %) при ступенчатом (на 10° через 30 мин.) повышении температуры от 50 до 100° и выдержке при этой температуре в течение 3 час., после чего отверженные образцы медленно охлаждали до комнатной температуры. Полимеры со среднесеточной молекулярной массой  $M_c=660$ –860 представляли собой стекла, полимеры с  $M_c=1000$ –1500 – резиноподобные материалы, а продукты отверждения олигомеров с  $M_n \geq 2000$  – кристаллические вещества [2]. Некоторые свойства трехмерных полимеров приведены в табл. 1.

Изучение процессов низкотемпературной релаксации в полимерах проводили на термolumинографе ТЛГ-68 [3]. Образцы полимеров диаметром 8 и толщиной 0,5–0,6 мм дегазировали в вакууме ( $10^{-4}$ – $10^{-5}$  тор) при комнатной температуре в течение нескольких часов для удаления молекулярного кислорода, а затем получали при  $-190^\circ$   $\gamma$ -излучением (Со-60) дозой 1–2 Мрад и сохраняли при температуре жидкого азота до момента испытания (1,5–3 часа). Термolumинесценцию образцов наблюдали при скоростях разогрева 5–20 град/мин. Кривые высыпания различных полимеров приведены на рис. 1.

Для всех полимеров кривые высыпания характеризуются в основном одним максимумом и несколькими перегибами на высокотемпературной

Таблица 1

Некоторые характеристики сетчатых полимеров на основе  
α, ω-бис (4-метакрилоксиэтилкарбаматтолуилен-2-карбаминовых) эфиров  
олигоэтиленгликолей (ОЭГ)

Шифр полимера	ММ олигомера *	Степень полимеризации исходного ОЭГ	$v_c \cdot 10^{21}$ , моль/см <sup>3</sup>	$\Gamma \pm 3$ , %	$d_{20}^{20}$ , г/см <sup>3</sup>	Объемная усадка, %	Степень кристалличности, % ( $\pm 5$ )	$T_{пл}$ , °C ( $\pm 1$ )	$T_c$ , °C
П-4	660	1	1,13	85	1,235	-1,98	Аморфный	-	116 - 118
П-3	730	3	1,05	92	1,275	+1,27	»	-	95 - 98
П-6	860	6	0,91	95	1,295	7,83	»	-	44 - 46
П-9	970	9	0,77	94,5	1,242	6,90	»	-	-
П-13	1180	13	0,68	98,5	1,256	-	»	-	5 - 7
П-22	1580	22	0,47	99	1,221	3,30	»	-	-28 - 30
П-34	2250	34	0,33	98,5	1,232	2,75	10	31	-30 - 32
П-45	2510	45	0,29	99	1,226	2,00	35	47	-
П-68	3700	68	0,20	97	1,218	1,25	55	50	-55 - 58
П-140	6920	136	0,12	98	1,208	0,25	57	54	-58 - 60

\* Найдена озонированием.

Примечание.  $v$  — плотность спшивки;  $\Gamma$  — глубина превращения;  $d_{20}^{20}$  — плотность полимера.

ветви, что свидетельствует о проявлении различных процессов молекулярного движения, и в этом отношении они не отличаются от кривых высыпания, полученных для других полимеров олигоэфирацрилатов [4]. Из рис. 1 видно, что с повышением скорости разогрева максимум интенсивности свечения сдвигается по температурной шкале вправо, а высота самого максимума возрастает. Для жестких стеклообразных полимеров с высокой густотой химической спшивки высыпание образцов наблюдается в более широком диапазоне температур, чем в случае полимеров с большими по размеру межузловыми блоками, у которых термолюминесценция затухает задолго до 0°. Это свидетельствует о высокой эластичности полимерной матрицы, которая даже при низких температурах способна к значительному рассеиванию энергии.

Отнесение максимума и перегибов на кривых  $I-f(T)$  к конкретным молекулярным механизмам движения произведено на основе данных радиотермолюминесценции (РТЛ) и ЯМР для линейных аналогов — полиметакриловых эфиров и полиэтиленгликолей, а также других типов полимеров олигоэфирацрилатов [4-6]. Согласно этим данным, переходы в области -110 — -145° связаны с проявлением подвижности метильных групп полиметакрилат-

ных цепей. Этот переход обозначен как  $\gamma$ -переход. Энергия активации этого перехода вычислялась по формуле

$$E = \frac{RT_{\max}^2}{T' - T_{\max}}$$

где  $T_{\max}$  — температура максимума интенсивности свечения;  $T'$  — точка на высокотемпературной ветви кривой высовечивания, в которой интенсивность падает до половины максимума [7].

Значения энергии активации  $\gamma$ -перехода для полимеров, полученные при различных скоростях разогрева  $v$ , приведены в табл. 2.

Величина энергии активации  $\gamma$ -дисперсии для всех изученных полимеров составляет 1–2 ккал/моль и соответствует энергии активации размораживания подвижности малых групп [6, 8].

Температурное положение  $\gamma$ -перехода ( $T_\gamma$ ), определенное по температуре, соответствующей максимуму на кривой высовечивания, при скорости разогрева 15 град/мин, сложным образом зависит от величины межузловых цепей (рис. 2). Минимальными температурами  $\gamma$ -перехода характеризуются полимеры П-6 и П-9 с  $M_c=860$  и 1000 ( $T_\gamma=-143$  и  $-140^\circ$  соответственно). С уменьшением густоты химической сетки аморфных полимеров от 1,13 до  $0,77 \cdot 10^{21}$  моль/см<sup>3</sup> увеличивается подвижность полимерной матрицы. В этих полимерах реализуется такая пространственная упаковка цепей, которая обеспечивает максимальную свободу движения метильных групп. Обращает на себя внимание точка, соответствующая полимеру с минимальными по размеру олигомерными блоками П-1. Для всех исследованных образцов П-1 температура  $\gamma$ -перехода ниже, чем у полимера П-3. Понижение температуры  $\gamma$ -релаксации и уменьшение интенсивности свечения по сравнению с последующим полимером связано, по-видимому, с двумя причинами: с одной стороны, с некоторым увеличением дефектности сетки из-за неполноты полимеризации, с другой — при понижении температуры попаречные спшивки, концентрация которых высока, препятствуют уменьшению расстояния между кинетическими элементами соседних цепей, снижая эффективность межмолекулярного взаимодействия и облегчая  $\gamma$ -релаксацию. Увеличение молекулярной подвижности с увеличением густоты пространственной сетки наблюдали ранее у отверженных эпоксидных полимеров [9] и полимера-эфиралеинат-стирольных сополимеров [10].

С увеличением среднесеточной молекулярной массы межузловые цепи приобретают способность к кристаллизации. В результате общая густота пространственной сетки, образованной как за счет химических связей, так и физических узлов типа кристаллитов, возрастает, и подвижность системы уменьшается, следствием чего является повышение  $T_\gamma$ . Максимальная температура  $\gamma$ -перехода наблюдается у полимеров П-34 и П-45 ( $T_\gamma=-110^\circ$ ), а затем вновь понижается до  $-140^\circ$  для полимера с самой большой величиной межузловых цепей. Понижение температуры  $\gamma$ -дисперсии в этом случае связано, по-видимому, с тем, что, несмотря на возрастание концентрации физических узлов (степень кристалличности этого полимера при комнатной температуре составляет 55% и существенно увеличивается при понижении температуры), возрастает общая дефектность полимерной матрицы по объему, что влечет за собой увеличение свободы движения метильных групп полиметакрилатных цепей и отдельных малых групп системы.

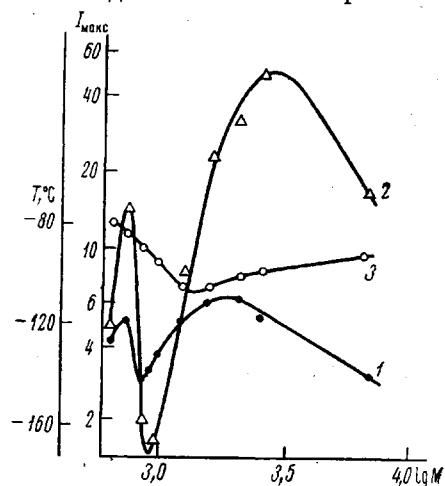


Рис. 2. Зависимость температуры (1), интенсивности в точке максимума  $\gamma$ -дисперсии (2) и  $\beta$ -перехода (3) в сетчатых полимерах от молекулярной массы исходных олигомеров

Сопоставление интенсивностей свечения различных полимеров производилось по величине максимума на кривой высовечивания, полученной при скорости разогрева образца 15 град/мин. Интенсивность излучения, связанного с  $\gamma$ -дисперсией, от величины межузловых цепей изменяется немонотонно и коррелирует с кривой зависимости  $T_g - \lg M_c$ . Она подтверждает закономерность изменения  $T_g$ : высокая подвижность метильных групп в полимерах П-6 и П-9 (даже при температуре жидкого азота) приводит к тому, что еще до момента испытания часть энергии рассеивается и на кривых  $I=f(T)$  для этих полимеров отмечается минимум интенсивности.

Следует заметить, что интенсивность излучения мало зависит от продолжительности хранения образцов от момента облучения до испытания 1,5–3 часа (кривая 3, рис. 1, в). В том случае, когда подвижность  $\text{CH}_3$ -групп затруднена, и энергия рассеивается в меньшей степени, высовечивание происходит при разогреве образца в процессе эксперимента и наблюдается максимальная интенсивность свечения (полимеры П-34 и П-45).

На кривых высовечивания, полученных при высоких скоростях разогрева, почти для всех полимеров в области  $-80 - -105^\circ$  имеется перегиб, соответствующий другому виду молекулярного движения. Механизм этого процесса ( $\beta$ -переход) связан с подвижностью метиленовых групп олигоэтиленоксидных блоков. Аналогичный процесс наблюдали для других типов полимеров олигоэфиракрилатов методами ЯМР и РТЛ [4, 5] и линейных полиэтиленоксида и политетраметиленоксида [6]. Температура  $\beta$ -перехода зависит от величины олигомерного блока (рис. 2). С увеличением размера межузловых цепей, т. е. с уменьшением плотности сшивки,  $T_\beta$  понижается. Минимальная температура  $\beta$ -перехода ( $-105^\circ$ ) наблюдается для полимеров П-22 и П-34. Увеличение плотности сшивки как за счет химических связей, так и физических узлов влечет за собой повышение жесткости полимерной матрицы и ухудшение условий для реализации  $\beta$ -процесса, что приводит к повышению температуры  $\beta$ -перехода. Минимальная температура  $\beta$ -процесса совпадает с переходами, наблюдаемыми в полиалкиленоксидах [6].

Таким образом, исследование низкотемпературных релаксационных переходов в сетчатых полимерах  $\alpha$ ,  $\omega$ -бис-(4-метакрилоксистилкарбаматтолилен-2-карбаминовых)эфиров олигоэтиленгликолов показало, что  $\gamma$ -дисперсия, связанная с подвижностью метильных групп полиметакрилатных цепей, неоднозначно определяется плотностью поперечных химических связей. Положение этого перехода в значительной степени зависит от общей густоты пространственной сетки, образованной химическими связями и физическими узлами. С увеличением плотности сетки наблюдается тенденция к повышению температуры этого перехода. Однако высокая плотность химической сшивки, препятствуя взаимодействию цепей друг с другом, может приводить к увеличению молекулярной подвижности в густосшивших полимерах. Кроме  $\gamma$ -дисперсии в изученных полимерах наблюдается второй переход —  $\beta$ -переход, связанный с движением метиленовых групп в олигоэтиленоксидных блоках. Изменение температурного положения  $\gamma$ - и  $\beta$ -переходов зависит от густоты пространственной сетки.

Институт химической  
физики АН СССР

Поступила в редакцию  
1 XII 1977

#### Литература

1. З. Г. Земская, Н. Г. Матвеева, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., A15, 724, 1973.
2. Н. Г. Матвеева, З. Г. Земская, Ю. М. Сивергин, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., A16, 588, 1974.
3. Н. Я. Бубен, В. И. Гольданский, Л. Ю. Златкович, В. Г. Никольский, В. И. Раевский, Высокомолек. соед., A9, 2275, 1967.
4. В. Н. Гуляев, Кандидатская диссертация, Москва, ИХФ АН СССР, 1973.
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, An elastic and dielectric effects in Polymer Solids, London – New York – Sydney, 1967, p. 561.
  7. В. Г. Никольский, Г. И. Бурков, Химия высоких энергий, 5, 416, 1971.
  8. И. И. Перепечко, Акустические методы исследования полимеров, «Химия», 1973.
  9. И. И. Перепечко, Л. А. Квачева, Высокомолек. соед., A13, 124, 1971.
  10. И. И. Перепечко, А. Я. Свегов, Л. Н. Седов, Н. Ф. Пугачевская, Высокомолек. соед., A14, 101, 1972.
- 

## LOW-TEMPERATURE RELAXATION IN CROSSLINKED POLYMERS OF $\alpha$ , $\omega$ -bis-(4-METHACRYLOXYETHYLCARBAMATE TOLYLENE-2-CARBAMINIC)ESTERS OF OLIGOETHYLENE GLYCOLS

*Matveeva N. G., Fedorova V. N., Berlin A. A.*

### Summary

Low-temperature transitions in the crosslinked polymers of  $\alpha$ , $\omega$ -bis-(4-methacryloyloxyethylcarbamate toluylene-2 carbaminic)esters of oligoethylene glycols of different molecular mass from  $6 \cdot 10^2$  to  $7 \cdot 10^3$  have been studied by the method of radiothermoluminescence. Two types of relaxation processes have been found out: the  $\gamma$ -dispersion related to the mobility of methyl groups of polymethacrylate chains and  $\beta$ -transition caused by the «defreezing» of methylene groups in oligoethylene oxide blocks. The variation in temperature of the  $\gamma$ - and  $\beta$ -transitions has an antibiotic character depending on a density of a chemical network, with the exception of the first two members of the set with the maximum density of chemical crosslinks.

---