

УДК 541.64:539.2

**ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ ОЛИГОКАРБОНАТМЕТАКРИЛАТОВ
НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ТРЕХМЕРНЫХ ПОЛИМЕРОВ**

*Берлин А. А., Кефели Т. Я., Киреева С. М.,
Сивергин Ю. М., Сухарева Л. А., Сельская О. Г.,
Шашкова В. Т., Тараскина Н. Г.*

Установлены оптимальные режимы полимеризации олигокарбонатметакрилатов, синтезированных на основе гликолов с нечетным числом углеродных атомов нормального и изостроения. Изучены морфология и некоторые физико-механические свойства трехмерных полимеров на их основе. Показано, что для изученных полимеров характерна микронеоднородная глобулярная структура, которая обуславливает сравнительно низкие значения технической прочности.

Ранее [1] был описан синтез ряда представителей олигокарбонатметакрилатов (ОКМ) и их аналогов на основе бисхлоругольных эфиров гликолов нормального строения, содержащих метиленовые или оксиэтиленовые группы в молекуле.

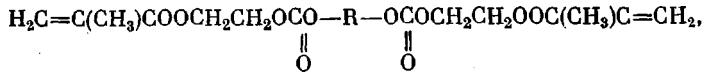
Продолжая изучение влияния химической природы ОКМ на структуру и свойства трехмерных полимеров на их основе [2–7], были синтезированы и исследованы полимеры ОКМ, включающие остаток бисхлорформиатов диолов изостроения.

Из числа представителей гликолов разветвленного строения, содержащих в молекуле первичные гидроксильные группы и имеющие перспективу промышленного производства [8], известны 2,2-диметилпропандиол-1,3 (неопентилгликоль) и его хлорсодержащий аналог — 2,2-дихлорметиленпропандиол-1,3. Известно [9–11], что трехмерные полимеры ненасыщенных олигоэфиров со статистическим распределением полимеризационноспособных групп на основе неопентилгликоля обладают высокой химической стойкостью, водостойкостью и термостабильностью. Такое поведение обусловлено особенностью строения неопентилгликоля (возможность экранирования сложноэфирных групп), а также наличием третичного атома углерода в β -положении к кислороду эфирной группы. Отметим также, что 2,2-дихлорметиленпропандиол-1,3 используют при создании полимерных материалов с ограниченной горючестью [12].

Представлялось целесообразным, учитывая указанные особенности этих диолов, использовать их для синтеза ОКМ. В этом случае сочетание в молекуле ОКМ относительно жестких фрагментов цепи неопентильного строения, особенно содержащих атомы хлора, и карбонатных групп, увеличивающих гибкость олигомерного блока, могло позволить реализовать в трехмерных полимерах на их основе комплекс ценных технических свойств.

Настоящая работа посвящена сравнительному изучению структуры и физико-механических свойств трехмерных полимеров ОКМ на основе бисхлорформиатов неопентилгликоля (и его аналогов) нормального строения и содержащего атомы хлора. В работе изложены также результаты исследования влияния условий получения стандартных образцов полимеров указанных соединений на их прочностные свойства.

Синтез олигомеров общей формулы



где $\text{R} = -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_2\text{Cl})_2-\text{CH}_2-$, осуществляли методом неравновесной низкотемпературной акцепторно-катализитической конденсации бисхлорформиатов соответствующих диолов с 2-гидроксиэтилметакрилатом в присутствии пиридина в качестве акцептора HCl [1]. Исходные соединения для синтеза ОКМ были очищены дистилляцией в вакууме и идентифицированы, константы их соответствовали литературным данным.

Были получены и идентифицированы пропандиол-1,3-бис-(метакрилоилоксизтиленкарбонат) (ОКМ-8)*, 2,2-диметилпропандиол-1,3-бис-(метакрилоилоксизтиленкарбонат) (ОКМ-11) и 2,2-дихлорметиленпропандиол-1,3-бис-(метакрилоилоксизтиленкарбонат) (ОКМ-12).

Строение и состав полученных ОКМ подтверждали данными элементного и физико-химического анализов, ИК-спектроскопии и методом тонкослойной хроматографии. Некоторые физико-химические константы синтезированных ОКМ, представляющих собой бесцветные жидкости, приведены в табл. 1.

Таблица 1
Физико-химические константы ОКМ

Олигомер	Элементный состав *, %			Молекулярная масса *	Бромное число * $\text{g Br}/100\text{ g}$	n_{D}^{20}	d_4^{20} , g/cm^3	Вязкость, спузазы (20°)
	C	H	Cl					
ОКМ-8	52,39	5,76	—	380	81,6	1,4648	1,1936	135
	52,57	6,20	—	388,4	32,37			
ОКМ-11	55,17	6,82	—	—	76,2	1,4642	1,1669	410
	54,80	6,78	—	416,4	76,84			
ОКМ-12	47,42	5,37	14,42	435	65,3	1,4842	1,288	4500
	47,01	5,4	14,63	485,4	65,9			

* В числителе найдено, в знаменателе — вычислено.

Полимеризацию ОКМ, определение степени превращения, изучение структуры полимеров ОКМ и испытание образцов в условиях одноосного растяжения при температуре $294 \pm 1^\circ \text{K}$ и скорости деформации $(7,5-9,4) \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$, а также определение остальных механических свойств, проводили, как в [4-6].

Установление рационального режима трехмерной полимеризации исследуемых олигомеров, обеспечивающего оптимальную степень превращения двойных связей и образования сетчатых полимеров с оптимальными свойствами, проводили на примере олигоэфира ОКМ-11. С целью достижения высоких глубин превращения термообработку ОКМ осуществляли выше температуры стекловидности (для полимеров ОКМ-8, ОКМ-11, ОКМ-12 $T = 383, 393$ и 393°K ** соответственно), но не превышали температуру начала деструкции полимеров, определяемую из кривых ТГА (рис. 1). Охлаждение образцов осуществляли со скоростью 6–8 град/час; наличие (отсутствие) внутренних напряжений контролировали методом двойного лучепреломления.

Из полученных диаграмм растяжения определяли прочность при растяжении, относительное удлинение при разрыве и модуль упругости как среднее арифметическое из 5–7 измерений с коэффициентом вариации не более 7%. Удельную ударную вязкость находили как среднее 15–20 измерений.

Нами было изучено влияние режима термообработки (температуры и времени выдержки образцов) на деформационно-прочностные свойства (ниже описаны наблюдаемые закономерности на примере полимера ОКМ-11, поскольку аналогичные зависимости характерны и для других полимеров ОКМ). Из диаграмм растяжения, представленных на рис. 2, a, видно, что с увеличением времени выдержки образцов (от 1 до 30 суток при комнатной температуре и от 8 до 40 час. при 398°K) возрастают значения мо-

* Условное обозначение.

** Из термомеханических кривых.

дуля упругости и предельные значения напряжения (за исключением образцов, выдержанных при 398° К в течение 40 час.). Величина деформации для одного и того же значения напряжения падает, т. е. имеет место увеличение жесткости полимера. Наблюдаемые закономерности обусловлены увеличением степени превращения исходного ОКМ-11 в полимер от 60 (24 часа при комнатной температуре) до 90% (40 час. при 398° К). Понижение прочности при 40-часовой обработке связано с тем, что в данных условиях испытания скорость приложения нагрузки заметно превышает скорость протекания релаксационных процессов, что приводит к концентрации возникающих напряжений на макрочепях и последующему разрушению образца полимера при более низких значениях предельного напряжения.

Изменение условий температурного режима оказывает весьма заметное влияние на прочностные свойства полимера. Из приведенных на рис. 2, а диаграмм растяжения следует, что термообработка образцов в течение всего лишь 7 час. при 398° К (конверсия 82—87%) приводит к большим изменениям (рост модуля упругости и предельных значений напряжений), чем выдержка образцов при комнатной температуре в течение 30 суток (конверсия ~80%). При выяснении влия-

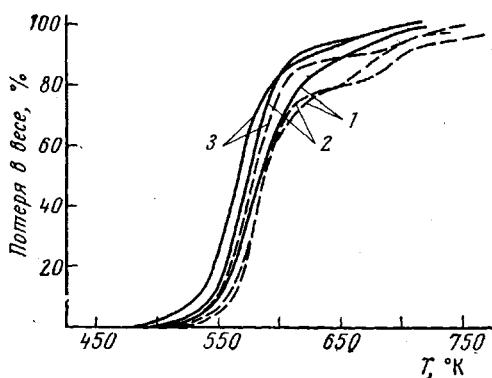


Рис. 1. Кривые ТГА при нагревании на воздухе (пунктир) и в вакууме (сплошные линии) для ОКМ-8 (1), ОКМ-11 (2), ОКМ-12 (3). Скорость нагревания 3 град./мин., толщина образцов 0,7 мм

87%) приводит к большим изменениям (рост модуля упругости и предельных значений напряжений), чем выдержка образцов при комнатной температуре в течение 30 суток (конверсия ~80%). При выяснении влия-

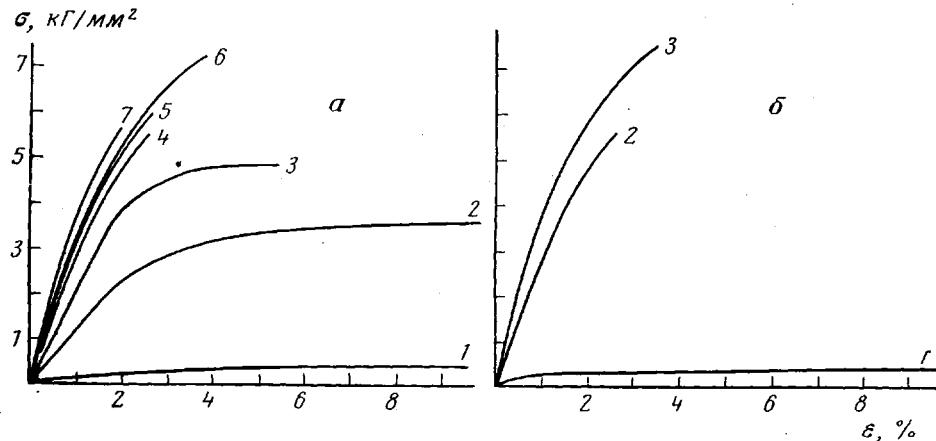


Рис. 2. Диаграмма растяжения полимера ОКМ-11:
а — время выдержки образцов при 293° К: 1 — 1; 2 — 7; 3 — 30 суток; при 398° К: 4 — 7; 5 — 16; 6 — 24; 7 — 40 час.; б — температура термообработки образцов (время выдержки 7 час.): 293 (1), 398 (2) и 418° К (3)

ния температуры термообработки на прочностные свойства полимера ОКМ-11 оказалось, что при времени выдержки 7 час. с увеличением температуры от 398 до 418° К продолжают возрастать значения модуля упругости и предельного напряжения (рис. 2, б) вследствие дальнейшего увеличения степени сшивания. С повышением времени термообработки при 418° К до 40 час. и более (конверсия 95%) деформационно-прочностные свойства полимера ОКМ-11 остаются практически неизменными. Дальней-

шие исследования проводили на образцах полимеров исследуемых ОКМ, полученных в оптимальных условиях полимеризации.

Зависимость характера диаграмм растяжения от природы олигомерного блока приведена на рис. 3 и в табл. 2. В ряду полимеров ОКМ-8 — ОКМ-11 — ОКМ-12 возрастают значения модуля упругости ($250, 350, 390 \text{ кГ/мм}^2$ соответственно) и величина предельного напряжения. В этом же ряду возрастает твердость по Бринеллю и удельная ударная вязкость и падает водопоглощение. Наблюдаемые, на первый взгляд, противоречивые закономерности, по-видимому, обусловлены конкурирующим влиянием на свойства исследуемых полимеров степени сшивания в ряду ОКМ-8 — ОКМ-11 — ОКМ-12 от $1,8 \cdot 10^{21}$ до $1,5 \cdot 10^{21} \text{ ед/см}^3$ и химической природы олигомерного блока. Очевидно, что в ряду заместителей $-\text{H}$, $-\text{CH}_3$ и CH_2Cl имеет место возрастание потенциала внутреннего барьера вращения в участках макроцепей, включающих эти группы.

Как следует из полученных результатов, указанное влияние особенно заметно проявляется на свойствах полимера ОКМ-12. В этом случае наличие атома хлора в макроцепях сетчатого полимера ОКМ-12 способствует увеличению жесткости полимерной матрицы за счет диполь-дипольного взаимодействия, а, с другой стороны, меньшая частота сшивки обеспечивает высокие значения удельной ударной вязкости.

Структуру полимеров ОКМ исследовали методом электронной микроскопии путем снятия реплик с поверхности сколов, предварительно подвергнутых кислородному травлению [3, 13]. Для исследованных образцов ОКМ наблюдается глобулярная структура (рис. 4), характерная для многих трехмерных полимеров с числом сшивок выше $5 \cdot 10^{20} \text{ ед/см}^3$. В ряду

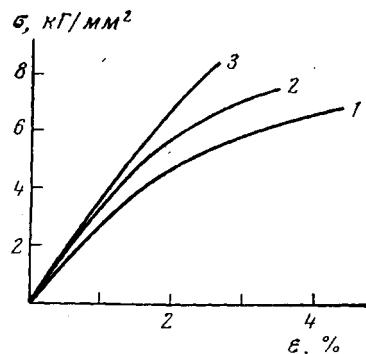


Рис. 3. Диаграммы растяжения полимеров ОКМ при 293° : 1 — ОКМ-8; 2 — ОКМ-11; 3 — ОКМ-12

Таблица 2
Некоторые физико-химические свойства полимеров ОКМ

Исходный олигомер	n_D^{20}	$d_4^{20}, \text{ г/см}^3$	Усадка, %	Твердость по Бриннелю, кГ/мм^2	Удельная ударная вязкость, $\text{кГ}\cdot\text{см}/\text{см}^2$	Водопоглощение *, %
ОКМ-8	1,500	1,324	9,8	16,7	4,6	1,94
ОКМ-11	1,492	1,266	8,0	18,3	5,7	1,52
ОКМ-12	1,5115	1,386	7,0	22,9	6,5	0,98

* Приведены равновесные значения водопоглощения, достигаемые для полимеров ОКМ-8, ОКМ-11, ОКМ-12 за 90, 120 и 130 суток соответственно.

исследованных ранее [3] олигокарбонатметакрилатов полимер ОКМ-8 отличается нечетным числом метиленовых групп в олигомерном блоке и обнаруживает неоднородную глобулярную структуру с размером глобул 200—400 Å, образующих в ряде случаев более крупные ориентированные структурные элементы, в отличие от аналогов с четным числом метиленовых групп, характеризующихся однородной упорядоченной структурой из анизодиаметрических структурных элементов. Наиболее крупные глобулярные структуры размером до 1500 Å наблюдаются для полимера ОКМ-11.

Введение в состав олигомерного блока атомов хлора приводит к уменьшению размера структурных элементов и увеличению плотности их упа-

ковки. Сопоставление физико-механических свойств исследуемых образцов с особенностями их надмолекулярной структуры свидетельствует о том, что с повышением однородности структуры и увеличением межмолекулярного взаимодействия (полимеры ОКМ-11 и ОКМ-12) увеличиваются значения прочности на разрыв и водостойкость. Однако наблюдаемая структурная микронеоднородность является причиной низких значений технической прочности трехмерных полимеров, весьма далеких от значений теоретической прочности.

На основании анализа совокупности полученных нами данных [2–7, 13–16, настоящая работа] о влиянии химической природы и размеров мо-

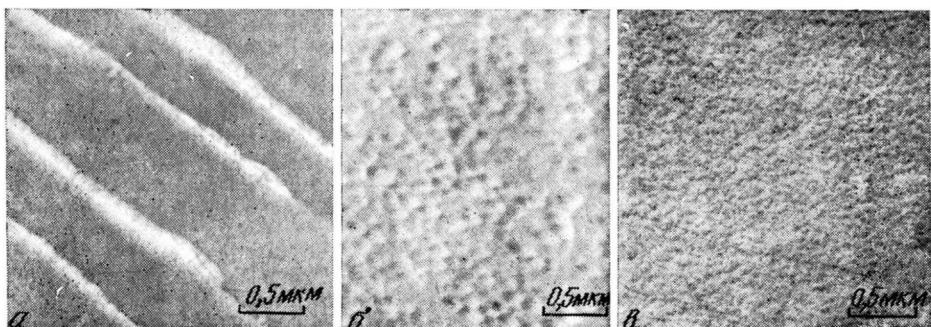


Рис. 4. Структура полимеров ОКМ-8 (а), ОКМ-11 (б) и ОКМ-12 (в)

лекул олигоэфирацрилатов на структуру и предельные механические свойства можно прийти к выводу о том, что для существенного повышения прочности (в 2–3 раза и более) трехмерных полимеров необходимо добиться изменения характера надмолекулярной структуры (в сторону упорядочения) и усиления связанности структурных элементов между собой. Для достижения этой цели необходимо использовать как синтетические (химические) пути, на наш взгляд, далеко еще не исчерпанные, так и возможности физического воздействия на синтезируемый полимер. Последнее еще менее изучено применительно к созданию трехмерных полимеров с организованной структурой, и это направление необходимо интенсивно развивать для достижения указанной цели.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
30 VI 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, Т. Я. Кефели, Энциклопедия полимеров, т. 2, «Советская энциклопедия», 1974, стр. 469.
2. А. А. Берлин, Ю. М. Сивергин, Т. Я. Кефели, Н. Л. Маршавина, Н. Б. Соколовская, Е. С. Алимпиева, Высокомолек. соед., А13, 2676, 1971.
3. А. А. Берлин, Л. А. Сухарева, С. М. Киреева, М. Р. Киселев, Ю. М. Сивергин, Высокомолек. соед., Б14, 825, 1972.
4. А. А. Берлин, Ю. М. Сивергин, С. М. Киреева, Plaste und Kautschuk, 19, 758, 1972.
5. А. А. Берлин, Ю. М. Сивергин, С. М. Киреева, ВИНТИ, Деп. № 5033-72, 1972.
6. А. А. Берлин, Т. Я. Кефели, С. М. Киреева, Н. Л. Маршавина, О. Г. Сельская, Ю. М. Сивергин, Ю. М. Филипповская, Пласт. массы, 1974, № 5, 33.
7. А. А. Берлин, Л. А. Сухарева, Т. Я. Кефели, Н. Л. Маршавина, Л. М. Крылова, Н. Г. Тараксина, Высокомолек. соед., А18, 432, 1976.
8. Д. М. Рудковский, М. М. Кецлах, Ф. А. Эппель, Многоатомные спирты, «Химия» 1972, стр. 115.
9. И. М. Альшиц, Т. А. Аникина, И. М. Град, М. М. Кецлах, Д. М. Рудковский, Х. В. Цубина, Пласт. массы, 1966, № 9, 11.
10. Mod. Plast., 1963, № 40, 125.

11. З. В. Михайлова, Г. А. Орлова, М. И. Полинский, Е. Л. Сапожникова, Ю. С. Макарова, О. С. Цветкова, Л. В. Быхова, Пласт. массы, 1973, № 7, 33.
12. И. М. Алъшиц, Г. А. Штрайман, Д. М. Рудковский, Р. Г. Лучко, Е. К. Ремиз, Химич. пром-сть, 1961, № 3, 174.
13. А. А. Берлин, Л. А. Сухарева, Ю. М. Сивергин, С. М. Киреева, ВИНИТИ, Деп. № 6820-73, 1973.
14. А. А. Берлин, С. М. Киреева, Ю. М. Сивергин, ВИНИТИ, Деп., № 1650-74, 1974.
15. Ю. М. Сивергин, Кандидатская диссертация, Москва, ИХФ АН СССР, 1966.
16. С. М. Киреева, Кандидатская диссертация, Москва, ИХФ АН СССР, 1973.

**INFLUENCE OF THE STRUCTURE OF OLIGOCARBONATE
METHACRYLATES ON THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF THEIR
THREE-DIMENSIONAL POLYMERS**

*Berlin A. A., Kefeli T. Ya., Kireeva S. M., Sivergin Yu. M.,
Sukhareva L. A., Sel'skaya O. G., Shashkova V. T., Taraskina N. G.*

Summary

The optimum conditions have been found for polymerization of oligocarbonate methacrylates synthesized on the basis of glycols with an odd number of carbon atoms of normal and iso-structure. The morphology and some physico-mechanical properties of three-dimensional polymers on their basis have been studied. The polymers are characterized by a microheteroglobular structure, which is responsible for their comparatively low strength properties.