

## ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XX

СОЕДИНЕНИЯ

№ 5

1978

УДК 541.64 : 539.2

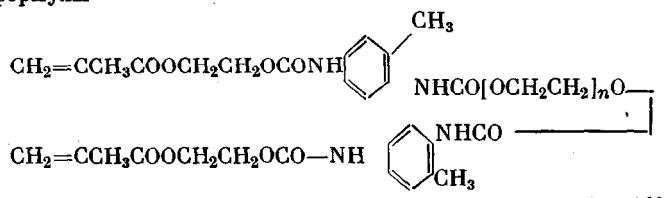
О КОРРЕЛЯЦИИ МЕЖДУ СТРУКТУРОЙ И МОРФОЛОГИЕЙ  
ОЛИГОМЕРОВ И СЕТЧАТЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ИХ ОСНОВЕ

*Матвеева Н. Г., Киселев М. Р., Плавник Г. М.,  
Кушинерев М. Я., Берлин А. А., Зубов П. И.*

Рентгенографическим методом под большими и малыми углами и методом электронной микроскопии изучена структура и морфология бис-(4-метакрилоксизтилкарбаматтолуилен-2-карбаминовых) эфиров этилен-гликоля различной молекулярной массы и их сетчатых полимеров. Показано, что структура и морфология олигомеров определяется их молекулярной массой. Надмолекулярная структура олигомерных жидкостей в зависимости от их величины изменяется от глобуллярной, характерной для низкомолекулярных олигомер-гомологов, до ламеллярной и фибриллоподобной, свойственных для олигомеров, способных к кристаллизации, причем надмолекулярная структура олигомерных жидкостей сохраняется при температурах выше температуры плавления. При формировании трехмерного полимера в процессе отверждения существенно-го изменения морфологии жидкого олигомера не происходит и порядок, существовавший в жидкости, фиксируется в сетчатом полимере благодаря химическим сшивкам.

Исследование взаимосвязи структуры и морфологии олигомеров и сетчатых полимеров на их основе представляет значительный научный и практический интерес, так как свойства полимеров, наряду с другими факторами, зависят от их надмолекулярной структуры. Однако морфология таких трехмерных полимеров изучена недостаточно [1–5]. Особый интерес представляет изучение зависимости надмолекулярной структуры полимеров от размера молекул исходных олигомеров. Полимеры, образующиеся из олигомеров с метакрилатными концевыми группами, представляют собой спиральные 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 полимеров является локализация узлов сшивки на полиметакрилатных цепях. Молекулярная масса олигомеров определяет соотношение полиметакрилатных цепей и олигомерных блоков в сетчатых полимерах, а следовательно, их структуру и свойства.

Объектами исследования служили бис-(4-метакрилоксизтилкарбаматтолуилен-2-карбаминовые) эфиры олигоэтиленгликолов различной молекулярной массы с узким ММР общей формулы



и их сетчатые полимеры.

Олигомеры синтезировали взаимодействием олигоэтиленгликолов с 4-изоцианат-толуилен-2-метакрилоксизтилкарбаматом при 20–40%ном избытке последнего в растворе хлороформа при комнатной температуре. В зависимости от молекулярной массы олигомеры представляют собой кристаллические соединения, вязкие жидкости или воскоподобные вещества с температурой плавления, зависящей от величины молекулы [6].

Трехмерные полимеры получены радикальной полимеризацией олигомеров в присутствии 0,5 вес.% дипирида азоизомасляной кислоты при ступенчатом повышении температуры от 50–60 до 100° и выдержке при этой температуре в течение 3 часов, после чего образцы медленно охлаждались до комнатной температуры. Глубина полимеризации достигает 95–99%. Свойства полимеров зависят от молекулярной массы исходных олигомеров и изменяются с уменьшением густоты сшивки от стеклообразных веществ до кристаллических пластиков, превращающихся в резиноподобные материалы при температурах выше температуры плавления межузловых блоков [7]. Некоторые свойства олигомеров и трехмерных полимеров приведены в таблице.

**Некоторые характеристики бис-(4-метакрилоксизтилкарбаматтолуилен-2-карбаминовых) эфиров олигоэтиленгликолов и их сетчатых полимеров**

Исходный олигомер			Трехмерный полимер			
мол. масса	Т. пл., °C	α, % (20°)	глубина превращения, %	Т. пл., °C	T <sub>c</sub> , °C	α, % (20°)
860	10	Аморфный	95,0	—	44–46	Аморфный
1200	6	»	98,5	—	5–7	»
1600	19	»	99,0	—	–26 – –28	»
2250	41	35	98,5	31	–32 – –34	10
3700	56	50	97,0	50	–58 – –60	55
6900	63	55	98,0	54	–60	57

Структуру олигомеров и сетчатых полимеров изучали рентгенографическим методом под большими [8] и малыми углами. Рентгенограммы в области  $\theta < 5^\circ$  снимали на плоскую кассету просвечиванием образца пучком рентгеновского излучения с перечным сечением  $\sim 50 \text{ мкм}$ . Съемку малоуглового рассеяния рентгеновых лучей производили в камере КРМ-1 на  $\text{Cu}K\alpha$ -излучении с регистрацией рассеянного излучения пропорциональным счетчиком. Monoхроматизацию излучения осуществляли применением Ni-фильтра и амплитудного дискриминатора. Для устранения искажений, вызываемых щелевой коллимацией, экспериментальные данные корректировали (поправка на бесконечно длинную щель) по известной методике [9].

Электронные микрографии образцов получены на электронном микроскопе УЭМВ-100В. Платино-углеродные реплики сколов застеклованных олигомеров были приготовлены следующим способом: образцы олигомеров нагревали до 50–60°, т. е. выше их температуры плавления, выдерживали при этой температуре в течение 20 мин. и быстро охлаждали жидким азотом. Затем застеклованные образцы помещали на предварительно охлажденный столик ВУП-2К, вакуумировали, разрушали и из поверхности скола насыпали углеродную пленку. Температура, при которой проводили эти операции, не превышала  $-150$ – $160^\circ$ .

Углеродно-платиновые реплики образцов трехмерных полимеров приготовляли по методике [10].

Низшие олигомер-гомологи ( $\bar{M}_n \leq 900$ ) являются индивидуальными соединениями с характерной для каждого молекулярной решеткой. Олигомеры с молекулярной массой  $\bar{M}_n \geq 2000$  кристаллизуются с образованием кристаллов с пространственной группой, аналогичной для исходных гликолей. Олигомеры с  $\bar{M}_n \sim 1000$  аморфны и на кривой зависимости степени кристалличности от молекулярной массы лежат в области изменения типа кристаллической решетки от молекулярной, характерной для низкомолекулярных соединений, к решеткам, свойственным высокомолекулярным веществам, кристаллическая структура которых определяется природой элементарного звена.

При повышении температуры на фоне общего ослабления интенсивности дифракционной картины для олигомеров с  $\bar{M}_n = 3700$  в области, близкой к температуре плавления, наблюдается появление нового дифракционного максимума. При температуре плавления близлежащие дифракционные максимумы переходят в относительно узкое диффузное кольцо с положением, соответствующим вновь появляющейся полосе. Появление при повышенных температурах новой полосы отражения связано с переходом

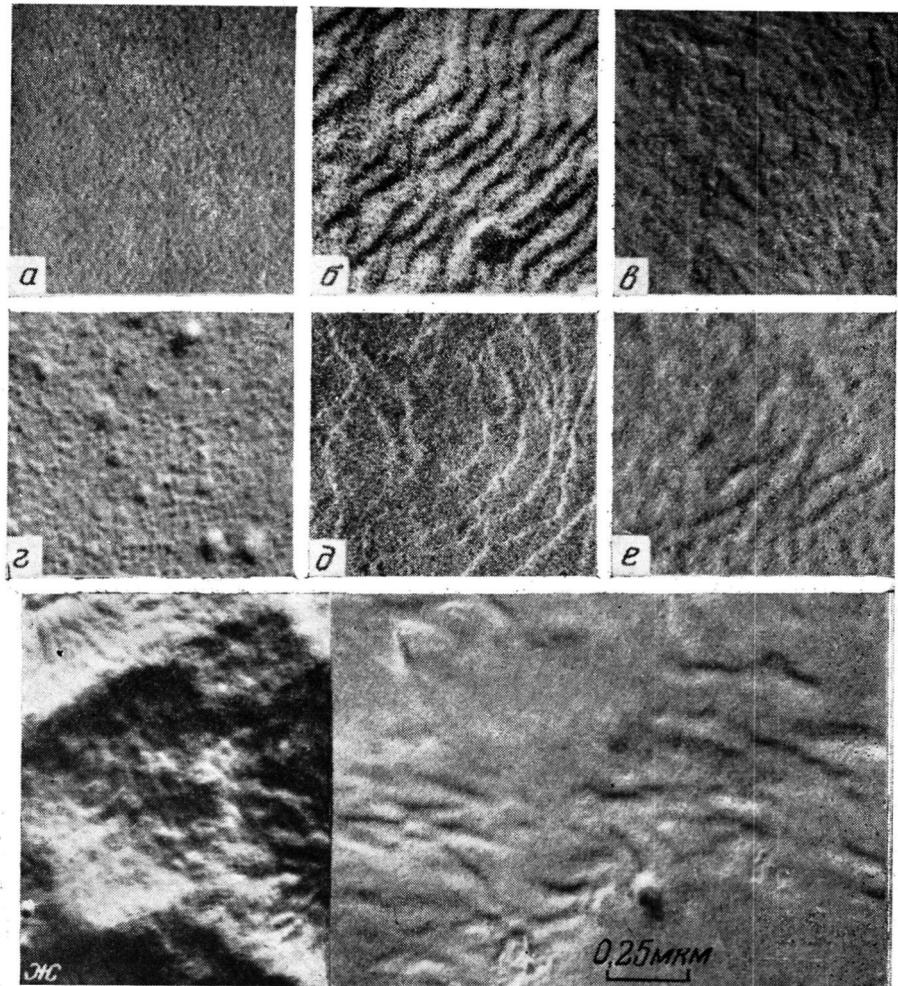


Рис. 1. Электронные микрофотографии реплик сколов застеклованных жидкокристаллических олигомеров (*a*—*e*) и сетчатых полимеров на их основе (*z*—*ж*). Молекулярная масса олигомеров: *a*—1200, *b*—2250, *z*—3700, *ж*— $M_c=6900$  ( $\times 40\,000$ )

олигомеров из кристаллического состояния в жидкокристаллическое [8].

Все сетчатые полимеры, полученные из олигомеров с  $\bar{M}_n \leq 1500$ , являются аморфными. Полимеры на основе олигомеров с  $\bar{M}_n \geq 2250$  представляют собой вещества с кристаллической решеткой, аналогичной решетке исходных олигомеров. Степень кристалличности олигомеров и сетчатых полимеров возрастает с увеличением размера олигомерного блока и при  $\bar{M}_n \geq 3700$  стремится к постоянному значению, достигая при обычных условиях  $\sim 50\%$ .

Для выяснения взаимосвязи надмолекулярной структуры сетчатых полимеров с морфологией исходных олигомеров использованы электронно-микроскопический метод и малоугловая рентгенография. Так как трехмерные полимеры получены отверждением расплавов олигомеров, сопоставление надмолекулярных структур сетчатых полимеров производили с морфологией исходных олигомеров, находящихся в жидком состоянии. Фиксацию морфологической картины расплавов олигомеров осуществляли путем застекловывания образцов быстрым ( $>100$  град/мин) охлаждением жидким азотом.

Электронные микрофотографии реплик сколов застеклованных олигомеров различной молекулярной массы и реплик протравленных активированным кислородом образцов соответствующих сетчатых полимеров представлены на рис. 1. Надмолекулярная структура низкомолекулярных олигомерных жидкостей ( $\bar{M}_n < 1200$ ) характеризуется наличием глобулярных образований размером 160–500 Å, в частности, величина глобул олигомера с  $\bar{M}_n = 1200$  составляет 180–200 Å. Сетчатые полимеры, полученные из этих олигомеров, также имеют хорошо выраженную глобулярную структуру, причем на фоне довольно однородных по размеру глобул наблюдаются образования различной формы из слившихся глобул. Размеры таких образований могут достигать 1000 Å в диаметре и протяженностью до 0,01–0,02 мкм (рис. 1, а и г).

В застеклованных расплавах олигомеров  $\bar{M}_n = 1600$  и 2250 обнаружена пластиинчатая структура с толщиной пластин 100–130 и 150–180 Å соответственно. Морфологическая картина сетчатых полимеров, первый из которых аморфен, а степень кристалличности второго не более 10%, практически ничем не отличается от надмолекулярной структуры исходных олигомеров (рис. 1, б и д). Толщины ламелей олигомеров и трехмерных полимеров, определенные по электронно-микроскопическим данным, совпадают с длинами олигомерных молекул, рассчитанными из межатомных расстояний и углов для плоской конформации олигоэтиленоксидной цепи, которые равны 113 и 155 Å соответственно. Это свидетельствует о том, что при температуре существенно выше температуры плавления олигомеры находятся в жидкокристаллическом состоянии и имеют ламеллярную структуру.

Для застеклованного расплава олигомера с  $\bar{M}_n = 3700$  характерна мелко-ламеллярная, чешуйчатая структура, контуры которой при формировании сетчатого полимера теряют свою четкость (рис. 1, в и е).

В случае полимеров с малой плотностью спивки ( $\bar{M}_c = 6900$ ) обнаружены сферолиты разной формы и размеров (рис. 1, ж).

Результаты изучения надмолекулярной структуры олигомеров методом малоуглового рассеяния рентгеновых лучей подтверждают электронно-микроскопические данные.

На кривых малоуглового рассеяния (рис. 2) отчетливо просматривается максимум, свидетельствующий об определенной упорядоченности системы на надмолекулярном уровне. Положение максимума меняется в зависимости от молекулярной массы олигомера. По положению максимума была определена величина большого периода  $d$ , которая для олигомера с  $\bar{M}_n = 1200$  равна 150 Å, а для олигомера с  $\bar{M}_n = 2250$  – 170 Å.

Полученные значения большого периода вполне удовлетворительно согласуются с электронно-микроскопическими данными для соответствующих олигомеров.

Превращение низкомолекулярных кристаллических олигомеров в аморфные сетчатые полимеры глобулярной структуры, идентичность кристаллической структуры и подобие морфологии длинноцепочечных

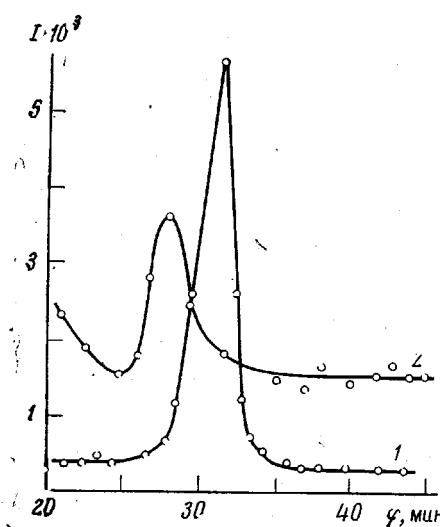


Рис. 2. Кривые малоуглового рассеяния олигомера  $\bar{M}_n = 2250$  (1) и 1200 (2)

олигомеров и сетчатых полимеров на их основе позволяют представить феноменологию формирования сетчатых полимеров при полимеризации  $\alpha$ ,  $\omega$ -ненасыщенных олигомеров следующим образом.

При формировании сетчатых полимеров из низкомолекулярных олигомеров образующиеся в начале процесса полиметакрилатные цепи с олигомерными подвесками в каждом звене свертываются в клубки и агрегируют друг с другом. Рост макроцепей продолжается за счет иммобилизованного в клубках олигомера и метакрилатных групп, подвешанных к полиметакрилатным цепям. При этом цепи разветвляются и спиваются между собой, вследствие чего происходит стабилизация этих агрегатов. По мере протекания полимеризации за счет контракции такие микрочастицы все более уплотняются. При полимеризации в массе этот процесс развивается во всем объеме. Ветвящиеся макроцепи, входящие в отдельные агрегаты, соединяют их друг с другом проходными полиметакрилатными цепями и олигомерными блоками. В результате образуется микрогетерогенная пространственносетчатая система, в которой густосшитые микрочастицы связаны между собой зонами с существенно меньшей плотностью спивки.

В случае олигомеров с достаточно большой величиной молекул ( $M_n = 1600-2250$ ) значительные межмолекулярные взаимодействия обусловливают сохранение порядка в системе при плавлении. Олигомеры, образующие пластинчатые кристаллы, без заметных изменений ламеллярной структуры переходят в жидкокристаллическое состояние. В таких локально неоднородных системах процесс полимеризации развивается в межслоевых зонах, в которых сконцентрированы концы олигомерных молекул с метакрилатными группами, не участвующие в формировании упорядоченных областей. Подвижность метакрилатных групп и образующихся полиметакрилатных цепей в этих зонах вполне достаточна для реализации процесса роста. В результате трехмерной полимеризации происходит спивка концов олигомерных молекул, и ламеллярная структура жидкости фиксируется в полимере. Несмотря на то, что при полимеризации сохраняется высокая степень упорядоченности, наличие полиметакрилатных цепей уменьшает подвижность олигомерных блоков и приводит к снижению степени кристалличности и температуры плавления полимера по сравнению с исходным веществом.

При полимеризации олигомеров большей молекулярной массы ( $M_n \geq 3600$ ) образуются сетчатые полимеры с малой концентрацией спивающихся полиметакрилатных цепей, которые практически не нарушают порядок в системе и не препятствуют кристаллизации олигомерных блоков и формированию сферолитов в сетке.

Сопоставление полученных данных свидетельствует о корреляции между структурами олигомеров и сетчатых полимеров на молекулярном и надмолекулярном уровнях. Структура и морфология изученных олигомеров определяется их молекулярной массой. Надмолекулярная структура олигомерных жидкостей в зависимости от величины молекул может меняться от глобулярной у низших олигомер-гомологов, до ламеллярной и фибрillоподобной, свойственных олигомерам, способным к кристаллизации, причем надмолекулярная структура олигомерных жидкостей сохраняется при температурах заметно выше температуры фазового перехода. При полимеризации последних порядок, существовавший в жидкости, фиксируется в сетчатом полимере благодаря химическим спивкам. В случае низкомолекулярных олигомеров в процессе трехмерной полимеризации возможно агрегирование первичных глобул с образованием надмолекулярных структур различной формы и размеров из слившихся глобул.

Институт химической физики

АН СССР

Институт физической химии

АН СССР

Поступила в редакцию

18 VII 1977

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Л. А. Сухарева*, Докторская диссертация, Москва, ИФХ АН СССР, 1970.
2. *Ю. С. Липатов, Ю. Ю. Керча, Л. М. Сергеева*, Структура и свойства полиуретанов, «Наукова думка», 1970.
3. *А. А. Берлин, Л. А. Сухарева, С. М. Киреева, М. Р. Киселев, Ю. М. Сивергин*, Высокомолек. соед., *B14*, 825, 1972.
4. *Н. Г. Матвеева, М. Р. Киселев, А. А. Берлин, П. И. Зубов, З. Г. Земскова*, Высокомолек. соед., *B16*, 157, 1974.
5. *Н. Г. Матвеева, М. Р. Киселев, А. А. Берлин, П. И. Зубов*, Докл. АН СССР, *231*, 385, 1976.
6. *З. Г. Земскова, Н. Г. Матвеева, А. А. Берлин*, Высокомолек. соед., *A15*, 724, 1973.
7. *Н. Г. Матвеева, З. Г. Земскова, Ю. М. Сивергин, А. А. Берлин*, Высокомолек. соед., *A16*, 588, 1974.
8. *Н. Г. Матвеева, М. Я. Кушнеров, З. Г. Земскова, А. А. Берлин*, Высокомолек. соед., *A17*, 1579, 1975.
9. *A. Guinier. G. Fournet*, Small angle X-ray scattering, N. Y., 1955.
10. *М. Р. Киселев, З. И. Эвко, В. М. Лукьянович*, Заводск. лаб., 1966, № 2, 201.

---

### ON THE CORRELATION BETWEEN THE STRUCTURE AND MORPHOLOGY OF OLIGOMERS AND NETWORK POLYMERS ON THEIR BASIS

*Matveeva N. G., Kiselev M. R., Plavnik G. M., Kushnerev M. Ya.,  
Berlin A. A., Zubov P. I.*

#### Summary

The structure and morphology of *bis-(4-methacryloxyethylcarbamate)toluylene-2-carbamates* of different molecular weight, as well as those of their network polymers, were studied by large- and small angle x-ray diffraction analysis. It was found that the structure and morphology of oligomers are determined by their molecular weight. The supermolecular structure of oligomeric liquids varies from globular, characteristic of low-molecular oligomer-homologs, to lamellar and fibrillar, peculiar to crystallizable oligomers, the supermolecular structure of oligomeric liquids being retained at temperatures higher than their melting point. In the case of formation of a three-dimensional polymer the morphology of liquid oligomer does not change to any appreciable degree during curing and due to the chemical cross-links, the order existing in the liquid is retained in the network polymer.