

## СЕТКИ

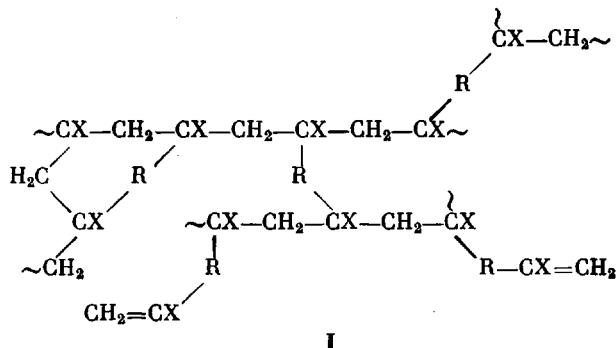
УДК 541.64:539.2

© 1992 г. Ю. М. Сивергин, В. В. Нижегородов, О. Ю. Оськина,  
О. В. Павлова, И. И. Перепечко, М. И. Черкашин

## СТРУКТУРА И СВОЙСТВА БИТРЕХМЕРНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Исследованы структура (методом ЯМР), температурная зависимость молекулярного движения (динамическим механическим методом) и деформационно-прочностные свойства битрехмерных полимеров диметакриловых производных 2,4-гексадииндиола-1,6 и трехмерных полимеров олигоэфиракрилатов, не содержащих тройных связей в олигомерном блоке. Установлено заметное изменение свойств битрехмерных полимеров по сравнению с их аналогами, в частности возрастание модуля упругости и температуры стеклования.

Ранее [1] были исследованы структура и комплекс свойств трехмерных полимеров олигоэфир(мет)акрилатов (ОЭА), для которых характерно следующее строение фрагмента пространственной сетки:



где R – олигомерный блок, спивающий главные полиметакрилатные макроцепи ( $\sim\text{CH}_2-\text{CX}\sim_n$ ), X=H, СН<sub>3</sub>-группа или атом галогена.

В настоящей работе представлены результаты исследования полимеров ОЭА методами ЯМР, динамическим механическим и механическим, причем эти полимеры ОЭА принципиально отличаются от ранее исследованных тем, что олигомерные блоки R соединяются между собой химическими связями, т. е. наряду с указанной на схеме I сеткой в макрообразце полимера ОЭА существует вторая пространственная сетка. Эта двойная трехмерная сетка, конечно, отличается от известных взаимопроникающих сеток прежде всего по способу синтеза, так как ее синтез реализуется из молекул одного вещества, а также тем, что в случае взаимопроникающих сеток одна сетка обычно не связана химически с другой [2]. С целью подчеркнуть отличие описываемых трехмерных по-

лимеров от известных мы предлагаем называть полимеры с двойной трехмерной сеткой типа описываемых нами битрехмерными полимерами.

Исследуемые полимеры на основе 1,6-диметакрилоилоксигексаметиlena (МГ), 1,6-бис-(метакрилоилоксиэтиленоксикарбонилокси)-2,4-гексадиина (МЭКГД) и 1,6-диметакрилоилокси-2,4-гексадиина (МГАЦ) синтезировали по ранее описанным методикам [3].

Спектры ПМР высокого разрешения растворов исследуемых мономеров в  $C_6D_6$  (концентрация 10 мас.%) при 296 К снимали на спектрометре «Bruker WP-80 SY» (80 МГц), значения хим. сдвигов в б-шкале измеряли относительно сигнала ГМДС.

Спектры ЯМР  $^{13}C$  мономеров записывали на спектрометре «Bruker MSL-300» (частота 75 МГц) при 296 К, хим. сдвиги отсчитывали от внутреннего стандарта ТМС.

При записи спектров СР/MAS твердых полимеров скорость вращения образца составляла 4000–4500 Гц, хим. сдвиги устанавливали по сигналу карбоксила спектра свежевыделенного глицина.

Механические свойства изучали на универсальной машине типа ТГ-ДМ-Л при скорости деформации 0,007–0,009 мин<sup>-1</sup> (одноосное растяжение) и 0,05–0,09 мин<sup>-1</sup> (одноосное сжатие).

Динамические механические свойства исследовали на низкочастотном акустическом спектрометре, выполненном на базе традиционного обратного крутильного маятника, на частоте ~4 Гц в интервале температур 90–620 К. В ходе эксперимента определяли действительную часть комплексного модуля сдвига – динамический модуль сдвига  $G'$ , тангенс угла механических потерь  $\tan \delta$  и рассчитывали низкочастотную скорость сдвиговых волн  $C_s = \sqrt{G' / \rho}$  ( $\rho$  – плотность образца). Погрешность в определении этих величин составляла 4, 7–8 и 2% соответственно. Образцы имели размеры 50×5×1 мм.

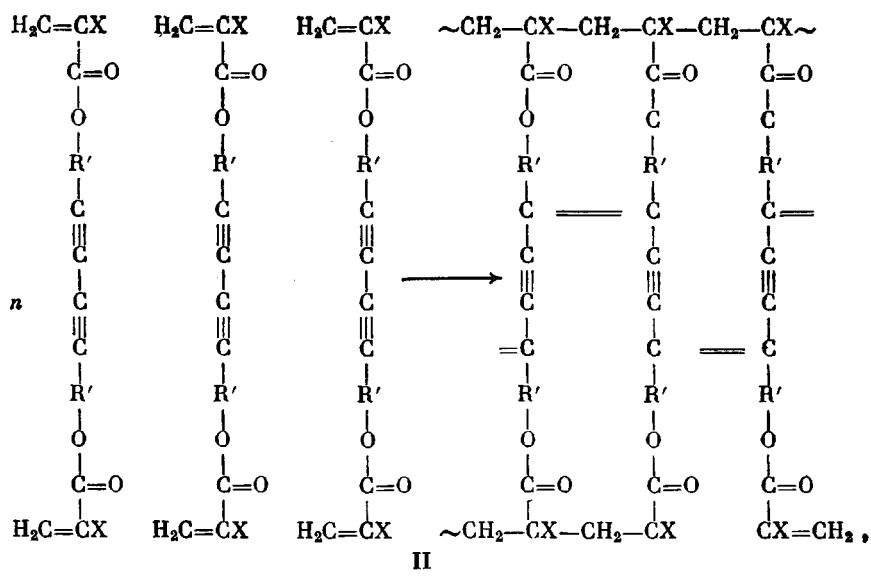
Отнесение спектральных линий ПМР было проведено по характеристическим значениям хим. сдвига, мультиплетности и по их интегралам, соответствующим относительному содержанию протонов данного типа. Результаты исследования мономеров методом ПМР подтверждают соответствие структуры синтезированных мономеров теоретическим. Например, для МГАЦ характерны хим. сдвиги  $\delta$ :  $^1H$ : 5,15 ( $H_A$ ), 5,99 ( $H_B$ ), 4,35 ( $OCH_2C$ ), 1,70 ( $H_{3C}$ ); для МГ: 5,23 ( $H_A$ ), 6,10 ( $H_B$ ), 3,97 ( $OCH_2C$ ), 1,83 ( $CH_3$ ), 1,30 ( $OCCH_2$ ) и 1,06 ( $CH_2CH_2$ ) м. д. В случае  $^{13}C$  для МГАЦ наблюдали хим. сдвиги 166,3 ( $-COO$ ), 135,5 ( $=C-$ ), 126,7 ( $H_2C=$ ), 73,7 ( $-C=$ ), 70,3 ( $=C-C=$ ), 52,5 ( $OCH_2-$ ) – и 18,2 ( $-CH_3$ ); для МГ: 167,5 ( $-COO$ ), 136,7 ( $=C-$ ), 125,4 ( $H_2C=$ ), 64,7 – ( $-OCH_2-$ ), 28,7 ( $OCCH_2$ ), 25,8 ( $OCCH_2$ ) и 18,6 ( $-CH_3$ ).

Если в случае полимеров МГ и бис-(метакрилоилоксиэтиленоксикарбонилокси)тетраметилен имеет место спшивание формирующихся полиметакрилатных макроцепей олигомерными блоками R, которые между собой химически не связаны иными связями (схема I), то в случае полимеров МГАЦ и МЭКГД должна возникать иная ситуация, приближенно отраженная схемой, приведенной на с. 39.

Для структуры II характерно спшивание олигомерных блоков R между собой с образованием макроцепей с системой сопряженных связей, причем химическая природа этих макроцепей коренным образом отличается от химической природы полиметакрилатных макроцепей: отсутствие (в отличие от структуры I) мономерных циклов, т. е. циклов, образующихся при замыкании на себя звена в макросетке, что обусловлено стереохимическими особенностями строения молекулы мономера (и прежде всего олигомерного блока).

Поскольку трехмерные полимеры ОЭА нерастворимы, для исследования их структуры был использован метод ЯМР  $^{13}C$  СР/MAS. Типичный ЯМР  $^{13}C$ -спектр СР/MAS приведен на рис. 1. При образовании из ОЭА их

полимеров сигнал для карбонильного углерода  $-C=O$  (165–167 м. д.) сдвигается на 7–8 м. д. в сторону слабого поля. Этот факт совпадает с за-



где  $\text{R}' = \text{CH}_2$  для МГАЦ;  $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}=\text{O}-\text{C}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}=\text{O}-\text{CH}_2$   
для МЭКГД.

кономерностями для линейных полиметакрилатов: например, у ПММА  $\delta_{\text{C}}$  для  $\text{C}$  равен 175,6–178 м. д. Причиной этого является изменение электронного состояния атомов углерода в результате полимеризации по двойной связи и исчезновения сопряжения типа  $\text{C}=\text{C}-\text{C}$ .

Для полимеров МГАЦ и МГ наряду с этим сигналом присутствуют сигналы карбонильного углерода, характерные для мономера, и углеродов группы  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}$  (122 и 135 м. д.), а это указывает на наличие в макросетке полимера подвешенных групп с непрореагировавшими метакрилатными группами (схемы I и II). Эти группы оказались стерически труднодоступными для полимеризации по ним.

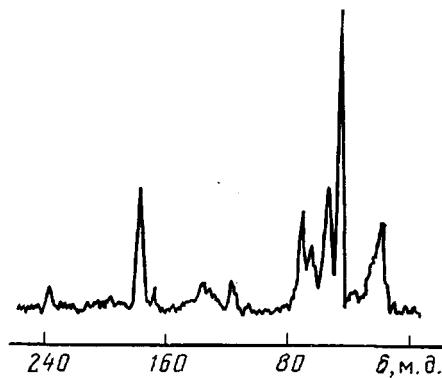


Рис. 1. Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  CP/MAS полимера МГАЦ

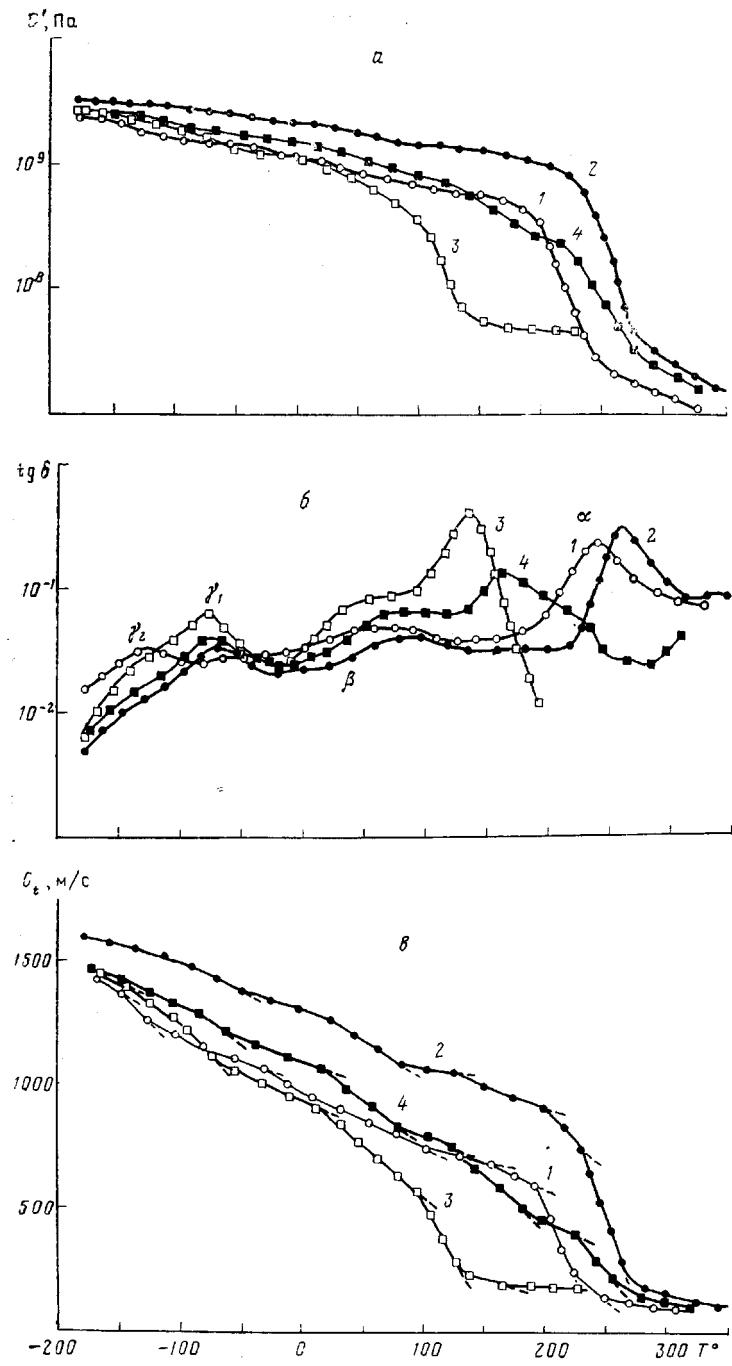


Рис. 2. Температурная зависимость динамического модуля сдвига  $G'$  (α), тангенса угла механических потерь (β) и низкочастотной скорости сдвиговых волн (γ) для полимеров МГ (1), МГАЦ (2), МЭКБ (3), и МЭКГД (4)

Таблица 1

## Динамические механические свойства битрехмерных полимеров

№ образца	Полимер на основе	G' (ГПа) при температуре, °C				T <sub>c</sub> °	Temperatura tg δ <sub>макс.</sub> , °C				Величина tg δ <sub>макс.</sub>		
		180	20	200	300		γ <sub>2</sub>	γ <sub>1</sub>	β	α	β	γ <sub>1</sub>	α
1	МГ	2,57	1,03	0,68	0,014	190	-125	-65	75	240	0,030	0,046	0,23
2	МГАЦ	3,28	2,05	1,05	0,030	230	-	-65	84	266	0,034	0,041	0,30
3	МЭКБ	2,78	0,98	0,047	-	96	-	-80	70	137	0,065	0,092	0,42
4	МЭКГД	2,76	1,43	0,27	0,02	222	-	-76	85	170	0,066	0,12	0,12

Сигналы 43 м. д. ( $-\text{C}-$ ) и 52 м. д. ( $-\text{CH}_2-$  в макроцепи) подтверждают образование полиметакрилатной макроцепи. Для полимеров МГАЦ и МЭКГД характерно уменьшение интенсивности сигналов для  $\equiv\text{C}-\text{C}\equiv$  (70,3 м. д.) и  $-\text{C}\equiv$  (73,7 м. д.), присущих мономерам такого типа, и возникновение в спектре ЯМР сигналов для групп  $-\text{C}\equiv\text{C}-$  (109 м. д.) и  $-\text{C}$  (132–136 м. д.), что свидетельствует о протекании полимеризации диацетиленовых групп по ениновому механизму.

Таким образом, ЯМР-исследование подтверждает, что из мономеров типа МГАЦ и МЭКГД формируются битрехмерные полимеры, содержащие главные макроцепи двух типов: полиметакрилатные и поликацетиленовые, включающие систему сопряженных связей вида  $-\overset{\parallel}{\text{C}}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}-$  (ениновые группы).

Возникновение битрехмерной сетки должно существенным образом изменить весь комплекс свойств подобных полимеризатов. На рис. 2 видно, как заметно изменяется поведение полимеров МГ и МЭКБ, относящихся к полимерам ОЭА (структуре I), при переходе к их аналогам – битрехмерным полимерам МГАЦ и МЭКГД (структуре II). Сравнимыми являются пары полимеров МГ и МГАЦ, МЭКБ и МЭКГД. Для битрехмерных полимеров характерны более высокие значения модуля упругости во всем температурном диапазоне исследования (естественно, при одинаковых температурах) и сдвиг температуры размораживания сегментального движения в сторону высоких температур (504 К для ПМГАЦ, 463 К для ПМГ, 399 К для ПМЭКГД, 364 К для ПМЭКБ) (рис. 2, а, б, табл. 1).

Широкие переходы в области низких температур (100–230 К) обусловлены молекулярным движением в форме колебательно-вращательного движения на уровне групп  $\text{H}_3\text{C}$ , подвешенных групп типа  $-\text{CH}_2\text{OOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ , групп типа  $-\text{CH}_2-\overset{\parallel}{\text{O}}-\text{CO}-\text{CH}_2-$  и других, входящих в олигомерный

блок R (схемы I и II).

Влияние температуры на динамический модуль сдвига  $G'$ , тангенс угла механических потерь, низкочастотную скорость сдвиговых волн  $C$ , представлено на рис. 2, из которого следует, что для исследуемых образцов характерны по крайней мере три области молекулярной релаксации. В полимере МГ имеется четко выраженный температурный переход на зависимости  $C=f(T)$  в интервале температур 123–145 К. Этому переходу соответствует размытый максимум механических потерь ( $\gamma_2$ -пик) с  $T_{\text{макс. } \gamma_2}=168$  К на температурной зависимости  $\text{tg } \delta=f(T)$  (рис. 2, б). Вблизи 208 К наблюдается еще один слабовыраженный пик потерь ( $\gamma_1$ -пик).

Положение на шкале температур и форма  $\gamma_2$ -пика в полимере МГ позволяют сделать предположение о том, что данный пик обусловлен размораживанием движения типа коленчатого вала, в котором принимают участие четыре метиленовые группы. Наличие  $\gamma_1$ -пика, возможно, обусловлено движением метиленовых групп, присоединенных к основным макроцепям, или же иных боковых заместителей.

На графике  $\operatorname{tg} \delta = f(T)$  для ПМГ имеются еще две области молекулярной релаксации: размытый пик потерь в интервале температур 293–363 К ( $\beta$ -релаксация), связанный с размораживанием движения звеньев в главных полиметакрилатных макроцепях, сливающимся с увеличивающимся колебательно-вращательным движением в олигомерных блоках (оно становится возможным после разрыва диполь-дипольных взаимодействий по карбонатным и сложноэфирным группам).  $\alpha$ -Пик механических потерь ( $T_{\max \alpha} = 513$  К) обусловлен крупномасштабным движением участков трехмерной сетки в полимере МГ. Температура стеклования полимера на основе МГ, определенная по резкому изменению температурного коэффициен-

та скорости звука  $\left| \frac{\Delta C_i}{\Delta T} \right|$ , составляет 463 К. Следует отметить, что интен-

сивность  $\alpha$ -пика невелика ( $\operatorname{tg} \delta_\alpha = 0,23$ ) (табл. 1), что типично для аморфных полимеров, для которых процесс стеклования происходит в довольно широком интервале температур (у полимера МГ этот интервал составляет  $\sim 60^\circ$ ).

Для битрехмерного полимера МГАЦ, аналога полимера МГ, характер молекулярной подвижности существенно изменяется. На температурной зависимости  $C_i = f(T)$  исчезает  $\gamma_2$ -переход, более четко выражен  $\gamma_1$ -переход ( $T_{\gamma_1} = 168$  К), возрастает его интенсивность.  $\beta$ -Переход смещается в область высоких температур, возникает  $\beta'$ -переход при 403 К. Процесс стеклования полимера МГАЦ также смещается в область высоких температур и носит ярко выраженный мультиплетный характер. Этому процессу соответствуют два температурных перехода на зависимости  $C_i - T$ :  $T_1 = T_c = 504$  К и  $T_2 = 473$  К. Двойной переход неоднократно наблюдали и ранее в аморфных полимерах, объясняя его тем, что с повышением температуры сначала размораживается сегментальное движение в неупорядоченных межглобуллярных областях с рыхлой упаковкой ( $T_2$ ), а затем в глобулах, т. е. более плотноупакованных областях. На зависимости  $\operatorname{tg} \delta = f(T)$  заметно выделяются три области молекулярной релаксации (рис. 2, б, табл. 1). Следует заметить, что общий уровень механических потерь в стеклообразном состоянии у полимера МГАЦ ниже, чем у полимера МГ (рис. 2, б) и, напротив, динамический модуль сдвига  $G'$  во всем исследуемом интервале температур выше (рис. 2, а).

Температурная зависимость  $\operatorname{tg} \delta = f(T)$  другой пары полимеров (МЭКБ и МЭКГД) во многом аналогична рассмотренным выше, за исключением области  $\alpha$ -релаксации. У обоих полимеров в низкотемпературной области наблюдали  $\gamma_1$ -пик потерь, на низкотемпературную ветвь которого накладывается, по-видимому,  $\gamma_2$ -пик. Широкий  $\beta$ -пик также частично сливаются с низкотемпературной ветвью  $\alpha$ -пика. Размытый  $\alpha$ -пик полимера МЭКГД более чем в 3 раза меньше по интенсивности  $\alpha$ -пика полимера МЭКБ, носит ярко выраженный мультиплетный характер с сильной асимметрией на высокотемпературной ветви и смешен в высокотемпературную область. Температура стеклования этого полимера, найденная по зависимости  $C_i = f(T)$ , также сдвинута в область высоких температур и составляет 399 К (для полимера МЭКБ  $T_c = 464$  К). Отметим, что в случае полимера МЭКБ наблюдали плато высокоэластичности, которого не отмечали для остальных исследованных полимеров вследствие протекания накладывающихся термодеструктивных процессов при температурах  $> 490$  К.

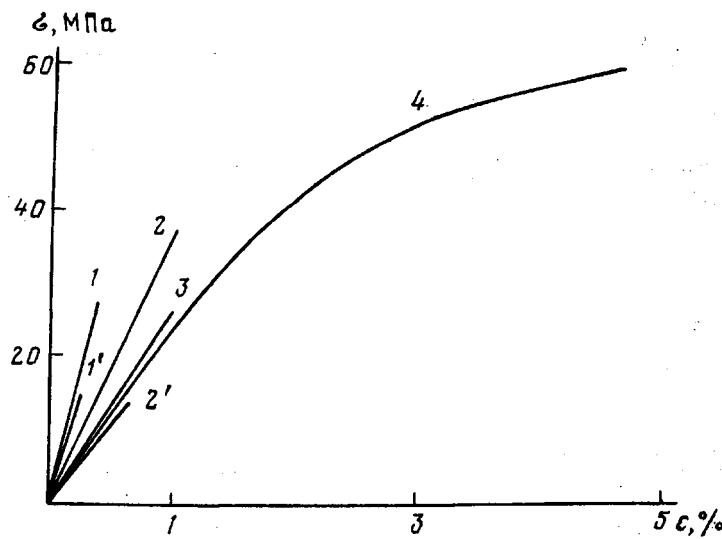


Рис. 3. Диаграммы растяжения полимеров МГАЦ (1, 1'), МЭКГД (2, 2'), МГ (3) и МЭКБ (4) при 295 (1-4) и 426 К (1', 2')

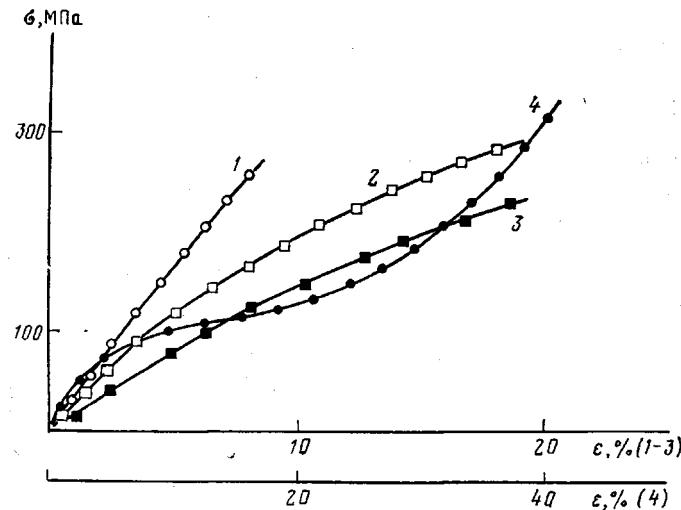


Рис. 4. Диаграммы сжатия полимеров МГАЦ (1), МЭКГД (2), МГ (3) и МЭКБ (4) при 295 К

Поведение исследованных полимеров в условиях одноосного растяжения или одноосного сжатия иллюстрируют рисунки 3 и 4. В отличие от трехмерных полимеров типа МЭКБ для изучаемых битрехмерных полимеров наблюдали прямолинейные диаграммы растяжения без проявления вынужденной высокоэластичности (как известно, подобные диаграммы растяжения типичны для хрупких полимеров); в условиях одноосного сжатия у битрехмерных полимеров проявляются слабо выраженные вынужденные высокоэластические деформации, причем, как и следовало ожидать, у полимера МГАЦ они проявляются слабее по сравнению с полимером МЭКГД (рис. 4).

При 425–427 К модуль упругости при растяжении в случае полимера МГАЦ уменьшается незначительно, сохраняя высокое значение (табл. 2), а диаграмма растяжения остается линейной; в случае полимера МЭКГД

Таблица 2

**Деформационно-прочностные характеристики полимеров при одноосном растяжении и сжатии**

Полимер на основе	Разрушающее напряжение, МПа	Относительная деформация при разрыве, %	Модуль упругости, МПа	Разрушающее напряжение, МПа	Относительная деформация при разрушении, %	Модуль упругости, МПа
					растяжение	сжатие
МГАЦ	27,5/15,8	0,39/0,23	7050/6900	270/247	8,6	3250
МГ	26,2	1,05	2550	233/188	19,2	1650
МЭКГД	37,3/13,5	1,03/0,62	3690/2180	295/237	19,6	3050
МЭКБ *	59,8	4,7	2430	324/190	41,0	1770

*Примечание.* Для растяжения: в числителе  $T=295$  К; в знаменателе — 427 К; для сжатия: в числителе — условное напряжение, в знаменателе — истинное напряжение.

\* При 417 К характеризуется разрушающим напряжением при растяжении 10 МПа, относительной деформацией при разрыве 5,1%, модулем упругости 216 МПа.

при этих температурах проявляется вынужденная высокоэластичность, но по сравнению с трехмерным полимером бис-(метакрилоилоксистиленокси-карбонилокси)этиленом (который отличается от полимера МЭКБ большей степенью спшивания вследствие более короткого олигомерного блока — он короче на две метиленовые группы) значение модуля упругости у МЭКГД выше на порядок (табл. 2). В этой же таблице приведены деформационно-прочностные свойства исследованных полимеров.

Таким образом, изучение представителей нового класса полимеров — битрехмерных полимеров, содержащих систему сопряженных связей, показало, что они обладают высокими значениями модуля упругости в широком диапазоне температур, что позволяет рекомендовать их в качестве основы при создании высокомодульных композиционных материалов с широким диапазоном рабочих температур, причем полимеризация протекает в мягких условиях.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сивергин Ю. М., Перникис Р. Я., Киреева С. М. Поликарбонат(мет)акрилаты. Рига, 1988. 213 с.
2. Липатов Ю. С., Сергеева Л. М. // Успехи химии. 1976. Т. 45. № 1. С. 138.
3. Оськина О. Ю., Сивергин Ю. М., Павлова О. В., Киреева С. М., Мисин В. М., Черткашин М. И. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 2. С. 280.

Институт химической физики  
им. Н. Н. Семёнова АН СССР,  
Москва  
Московский автомеханический  
институт

Поступила в редакцию  
22.01.91

Yu. M. Sivergin, V. V. Nizhegorodov, O. Yu. Os'kina,  
O. V. Pavlova, I. I. Perepechko, M. I. Cherkashin

#### STRUCTURE AND PROPERTIES OF BI(THREE-DIMENSIONAL) POLYMERS

##### S u m m a r y

Structure (NMR method), temperature dependence of the molecular motion (dynamic mechanical method) and strain-strength properties of bi(three-dimensional) polymers of dimethacryl derivatives of 2,4-hexadiene diol-1,6 and three-dimensional polymers of oligoesteracrylates without triple bonds in the oligomer block have been studied. The essential change of properties of bi(three-dimensional) polymers comparing with their analogs is shown, in particular an increase of the modulus of elasticity and  $T_g$ .