

УДК 541.67:539.2

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. Н. ГУЛЯВЦЕВ, Ю. М. СИВЕРГИН, Ю. В. ЗЕЛЕНЕВ, А. А. БЕРЛИН

ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО ДВИЖЕНИЯ В ОЛИГОЭФИРАКРИЛАТАХ И ПОЛИМЕРАХ НА ИХ ОСНОВЕ

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 3 V 1972)

Исследование трехмерных полимеров олигоэфиракрилатов (ОЭА) методом я.м.р. широких линий показало ⁽¹⁾, что для них характерно проявление нескольких типов процессов молекулярного движения. На основании анализа изменения формы линии я.м.р. в широком температурном интервале, значений температурных коэффициентов частот корреляции и из сравнения полученных результатов с экспериментальными данными для линейных аналогов — полимеров эфиров акриловой и метакриловой кислот — было проведено отнесение наблюдаемых процессов к тому или иному механизму молекулярного движения. Представляло интерес исследовать молекулярное движение в исходных олигоэфиракрилатах, что, кроме самостоятельного интереса, позволило бы более однозначно интерпретировать результаты, полученные для полимеров на основе этих олигомеров. Были исследованы бис-(метакрилоилокси)-этилен (МЭ), бис-(метакрилоилоксиэтиленокси)-этилен (МОЭ-3), бис-(метакрилоилоксиэтиленоксикарбонилкси)-этилен (МЭКЭ), бис-(метакрилоилоксиэтиленокси)-адипоил (МЭА) и бис-(метакрилоилоксиэтиленокси)-себапиноил (МЭС), а также их полимеры. Синтез, очистка и выделение ОЭА описаны в ⁽²⁻⁴⁾. Полученные олигомеры и их полимеры исследованы методом я.м.р. широких линий в температурном интервале 100–300° К. На нестандартном я.м.р. спектрометре конструкции ЦЛА на частоте 16,3 Мгц записывались первые производные линии я.м.р., ширина линии измерялась как расстояние между экстремумами производной и графическим методом рассчитывался второй момент линий я.м.р.

На рис. 1 приведена зависимость $\delta H = f(T)$ для исследованных мономеров. Видно, что при уменьшении температуры в интервале температур 210–230° К для МЭ, МОЭ-3, МЭА и МЭС и ~250° К для МЭКЭ наблюдается значительное изменение ширины линии я.м.р., связанное с потерей подвижности молекул олигомеров. В интервале 180–220° К для первых четырех соединений и 210–240° К МЭКЭ наблюдается более плавное изменение зависимости $\delta H = f(T)$, обусловленное, по-видимому, «замораживанием» конформационного движения в цепи олигомеров.

При температурах ниже 180° К значения δH вновь несколько возрастают, что по аналогии с рассмотрением молекулярного движения в полимерах ОЭА ⁽¹⁾ можно связать с «замораживанием» подвижности метильных групп. Как видно из рис. 2, довольно значительно отличается изменение формы линии я.м.р. с температурой у МЭ и МОЭ-3 по сравнению с остальными олигомерами. В первом случае в интервале температур 220–285° К для МЭ и 220–275° К для МОЭ-3 наблюдается четкая двухкомпонентная линия я.м.р. (рис. 2, 1 и 2), тогда как у остальных исследованных мономеров при этих же температурах широкая компонента выражена слабее (в виде плеча) (рис. 2, 5).

Увеличение длины олигомерного блока при наличии в нем карбонатных и сложноеэфирных связей (олигомеры МЭКЭ, МЭА, МЭС) приводит к большему разнообразию конформационных превращений в олигомерных

цепях и к созданию однородного распределения межмолекулярного взаимодействия в таких системах, вследствие чего широкая компонента линии я.м.р. выражена слабее (рис. 2, 5). С понижением температуры узкая компонента становится более «размытой», ее величина уменьшается и в конце концов линия я.м.р. ниже 220°K принимает такую же форму, как и для МЭ, МОЭ-3 и полимеров ОЭА. Расстояние между экстремумами широкой

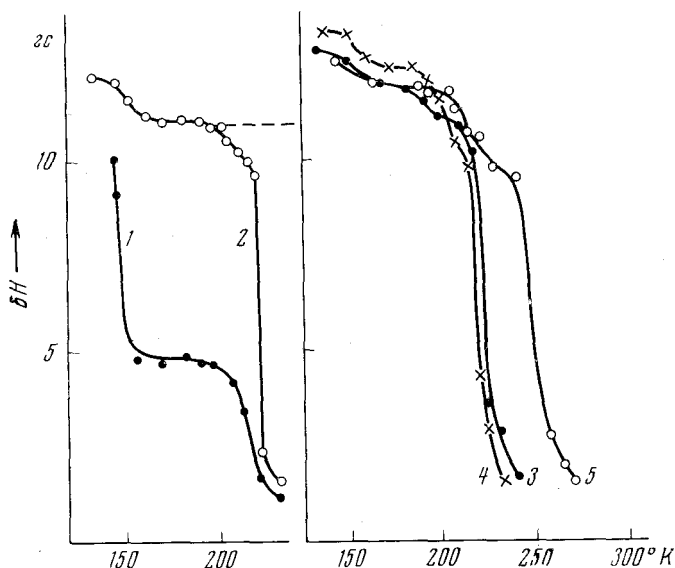


Рис. 1. Зависимость ширины линии я.м.р. олигоэфиракрилатов от температуры: 1 — МЭ, 2 — МОЭ-3, 3 — МЭА, 4 — МЭС, 5 — МЭКЭ

компоненты у МЭ и МОЭ-3 в области $T = 170\text{--}250^{\circ}\text{K}$ с ростом температуры меняется мало (штриховая линия (рис. 1а)) и значительно уменьшается ее величина. При температурах выше 285°K для МЭ и 275°K для МОЭ-3 широкая компонента линии я.м.р. полностью исчезает. С понижением температуры постепенно уменьшается величина узкой компоненты, причем ниже 220°K линия я.м.р. приобретает колоколообразную форму, характерную для полимеров ОЭА в данной температурной области (рис. 2, 2г). Ниже 180°K у всех олигомеров интенсивность широкой компоненты превышает интенсивность узкой компоненты и вновь наблюдается увеличение δH (рис. 2, 2д).

Наличие двухкомпонентных линий у исследованных ОЭА свидетельствует о существовании в них наряду с неупорядоченными областями более упорядоченных областей — молекулярных ассоциатов. Данные изучения температурной зависимости вязкости ОЭА ⁽⁵⁾, температурной зависимости вращения парамагнитного зонда в ОЭА ⁽⁶⁾ и кинетические данные по полимеризации ^(2, 5) также свидетельствуют о существовании ОЭА в виде ассоциированной жидкости. Прочность связей в таких образованиях в основном определяется ван-дер-ваальсовским взаимодействием насыщенных групп (дисперсионное взаимодействие), взаимодействием полярных групп (диполь-дипольное взаимодействие) и характером теплового движения. Изменение величины широкой и узкой компонент линии я.м.р. в температурном интервале $220\text{--}280^{\circ}\text{K}$ может быть, по-видимому, объяснено изменением соотношения ассоциированных и неассоциированных молекул ОЭА; выше 285°K энергия теплового движения превышает энергию названных выше взаимодействий, вследствие чего молекулярные ассоциаты не обнаруживаются методом я.м.р. или, другими словами, время жизни ассоциа-

тов становится менее 10^{-4} – 10^{-5} сек. Отличие зависимости $\delta H = f(T)$ для мономера МЭ от МОЭ-3 и других соединений, возможно, связано с резким различием характера упорядоченности молекулярных ассоциатов. Поскольку молекулы МЭ наиболее короткие из исследованных, то, по-видимому, при температурах ниже 220°K имеет место «замораживание» подвижности системы из небольших по размерам ассоциатов при сохранении значитель-

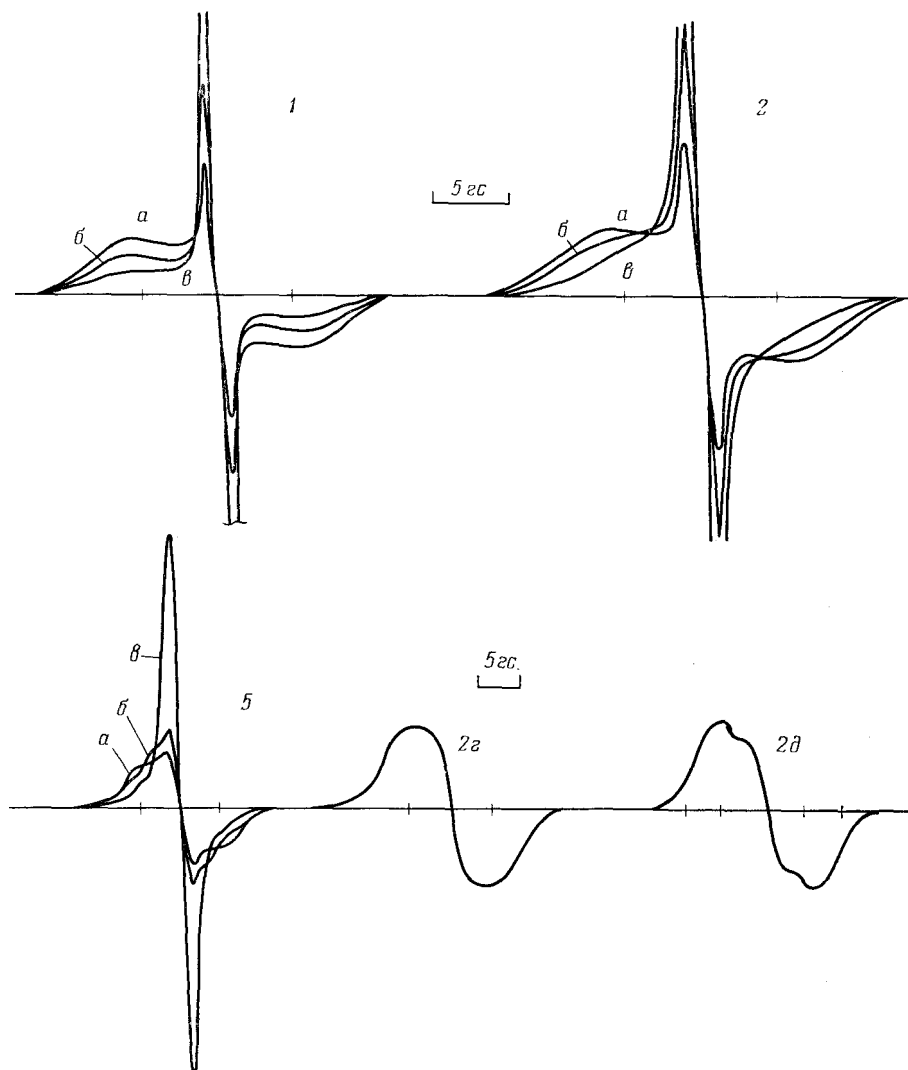


Рис. 2. Изменение формы линии я.м.р. олигоэфиракрилатов при изменении температуры. *a* — 220°K , *б* — 250°K , *в* — 280°K , *з* — 200°K , *д* — 180°K . 1, 2, 5 — те же, что на рис. 1

ной подвижности концевых групп. В полимерах ОЭА самый низкотемпературный процесс молекулярного движения, обнаруживающийся методом я.м.р. обычно при температурах ниже 180°K (рис. 3б), связан с подвижностью α -метильных (вращение H_3C -групп вокруг их оси симметрии C_3), а также концевых групп различной природы и непрореагировавших концевых групп (так называемые подвешенные группы, их обозначаемые п.г.). Данный процесс трактуется как γ -процесс. У акриловых производных он либо вообще не проявляется, либо происходит монотонное увеличение второго момента линии я.м.р. при понижении температуры за счет «заморажи-

вания» подвижности концевых групп и п.г. (¹). Положение следующего перехода у полимеров ОЭА (200–270° К, рис. 3б) совпадает с областью стеклования у олигомеров (рис. 3а); этот переход (β' -процесс) обусловлен подвижностью участков олигомерных блоков, заключенных между главными, полиметакрилатными, цепями. Переход при $T > 290^\circ \text{ К}$ (β -процесс) связан с мелкошпашными движениями в главных цепях и, естественно, у олигомеров он не наблюдается.

Зависимость $\Delta H_2^2 = f(T)$ (рис. 3а), вычисленная для олигомеров МЭКЭ, МЭА, МЭС, имеет такой же вид, как и зависимость $\delta H = f(T)$

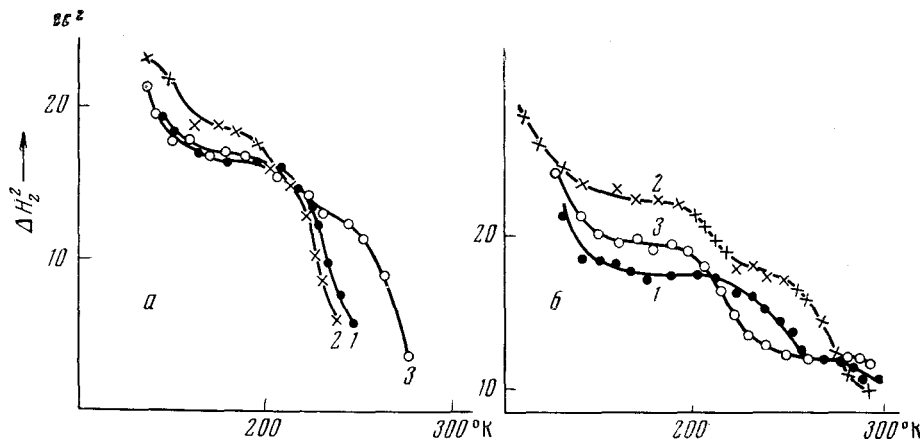


Рис. 3. Температурная зависимость второго момента линии я.м.р. олигоэфиракрилатов (а) и полимеров на их основе (б). 1 — МЭА, 2 — МЭС, 3 — МЭКЭ

(рис. 1). Несколько более высокая температура застекловывания олигомера МЭКЭ по сравнению с другими исследованными олигомерами, возможно, связана с большей относительной долей диполь-дипольного взаимодействия за счет карбонатных групп в олигомерном блоке.

Итак, из сопоставления экспериментальных данных для олигомеров и полимеров (рис. 3) можно заключить, что механизмы локальной молекулярной подвижности проявляются примерно в одинаковых температурных областях как для исходных мономеров ОЭА, так и в полимерах на их основе; сделанный ранее (¹) на основании изменения формы линии вывод о связи β' -процесса в полимерах ОЭА с подвижностью участков олигомерных блоков подтверждается, как это следует из приведенных результатов исследования исходных олигомеров. Из данных исследования олигоэфиракрилатов методом я.м.р. можно сделать также вывод о существовании в жидких олигомерах молекулярных ассоциатов, обуславливающих хорошо выраженные двухкомпонентные линии я.м.р. для МЭ и МОЭ-3 и менее выраженные линии для остальных исследованных олигомеров. Характер упорядоченности в молекулярных ассоциатах зависит как от величины, так и от природы цепи олигомера.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
28 IV 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ W. N. Guljawzew, Yu. M. Siwergin, et al., *Plaste u. Kautschuk*, **18**, 740 (1971).
- ² Yu. Siwergin, N. B. Mirenskaja et al., *Kinetics and Mechanism of Polymerizations*. Тр. симпозиума по высокомолекулярным соединениям, 3, Будапешт, 1969, стр. 215.
- ³ А. А. Берлин, Ю. М. Сивергин и др., *Высокомолек. соед.*, **A13**, 2676 (1971).
- ⁴ J. E. Muskat, F. Strain, U. S. Pat. 2384119, 1945; А. А. Берлин, Т. Я. Кефели и др., *Итал. пат.*, 867410 (1970).
- ⁵ Н. Н. Творогов, Кандидатская диссертация, М., ИХФ АН СССР, 1967.
- ⁶ С. М. Киреева, А. Л. Коварский и др., *Высокомолек. соед.*, **B14**, № 11 (1972).