

УДК 678.01:53+678.744+678.746

РАЗМЯГЧЕНИЕ, ВЫСОКОЭЛАСТИЧЕСКАЯ УПРУГОСТЬ  
И СТРОЕНИЕ ПРОСТРАНСТВЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ  
МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА И СТИРОЛА С ДИОЛЕФИНОВЫМИ  
МОНОМЕРАМИ

С. К. Захаров, Л. И. Медведева, И. А. Арбузова,  
Е. В. Кувшинский

Имеется ряд публикаций о пластиках, представляющих собой пространственные сополимеры [1—7]. Количественные закономерности, определяющие влияния структурирования, освещены очень скромно [4, 6]. Так же мало разобрано строение пространственных полимеров.

В настоящей работе изучено размягчение и упруго-деформационные свойства пространственных полимеров, твердых при комнатной температуре, и анализируется их строение.

Исследовали линейные полиметилметакрилат (ПММА) двух молекулярных весов ( $M_w = 0,24 \cdot 10^6$ ,  $M_w = 2 \cdot 10^6$ ), полистирол ( $M_w = 0,36 \cdot 10^6$ ) и пространственные сополимеры на их основе.

Сополимеры получали радикальной сополимеризацией метилметакрилата (ММА) или соответственно стирола с тетрафункциональными мономерами диолефинового ряда: а) метакриловым ангидридом (МА), б) диметакрилатом этиленгликоля (ДМЭГ), в) диметакрилатом-1,4-бутилентгликоля (ДМБГ), г) диметакрилатом-1,5-диэтиленгликоля (ДМДЭГ). Необходимые для получения сополимеров мономеры были синтезированы взаимодействием метакриловой кислоты с соответствующими гликолями [8]. Количество тетрафункционального мономера  $\nu$  в каждой системе составляло 0,5; 1,0; 3; 5; 7 и 10 мол. %.

Совместную полимеризацию как MMA, так и стирола с тетрафункциональными мономерами проводили в стеклянных формах из силикатного стекла в присутствии 0,20 вес. % перекиси бензоила при постепенном подъеме температуры от 45 до 160°. Получали плоские пластины с гладкими поверхностями толщиной ~4 мм. Количество мономерных примесей в образцах составляло в среднем 0,75% по весу.

Термомеханическое изучение проводили на penetрационном автоматическом приборе, разработанном нами [9]. Регистрировали кривые погружения тупой цилиндрической иглы в испытуемый образец в процессе непрерывного подъема температуры со скоростью  $q = 50$  град/час. Из кривых определяли температуры размягчения  $\theta_p^{50}$  [9].

Изменение упруго-деформационных свойств сополимеров характеризовали температурной зависимостью модуля нормальной упругости. Для этого образцы-полоски сечением  $4 \times 4$  мм<sup>2</sup>, длиной 25—35 мм испытывали при ряде температур на лабораторной машине для растяжения, снабженной терmostатированной рабочей камерой [12]. Образцы растягивали со скоростью 0,7 сек до достижения 1—10% деформации. Затем растяжение прекращали и образцы разгружали, после чего температуру опыта повышали на 5—10° и растяжение повторяли. Модуль упругости  $E$  рассчитывали по начальному участку диаграммы растяжения. Высокоэластическую упругость характеризовали «равновесным» модулем упругости. Его значение находили из опыта при повышенных температурах, при которых прекращение растяжения не приводило к снижению растягивающего усилия.

На рис. 1 приведены термомеханические кривые сополимеров MMA, содержащих ДМЭГ. Вид кривых такой же, как и для других «спицых»

полимеров [12, 13]. При низких температурах опыта деформируемость мала. При достижении определенных температур погружение индентора в образец возрастает. Эта температура тем выше, чем больше содержание сшивателя в сополимере. После того как образец размягчился, его деформируемость перестает зависеть от дальнейшего повышения температуры: погружение индентора стабилизируется, и на термомеханической кривой реализуется плато. Уровень деформации  $\Delta n$ , соответствующий плато, уменьшается с ростом содержания сшивателя в сополимере. За температу-

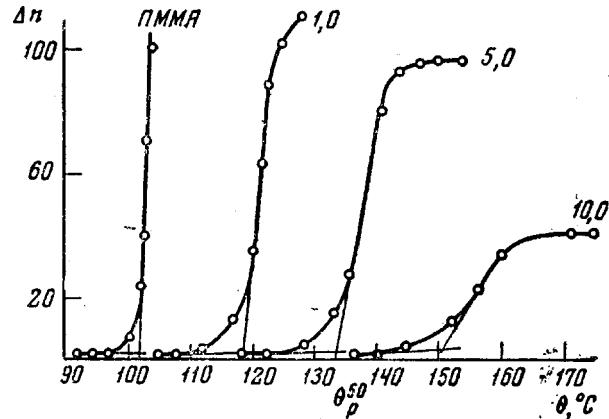


Рис. 1. Термомеханические кривые сополимеров  
ММА — ДМЭГ.  
Цифры у кривых — содержание ДМЭГ, мол. %

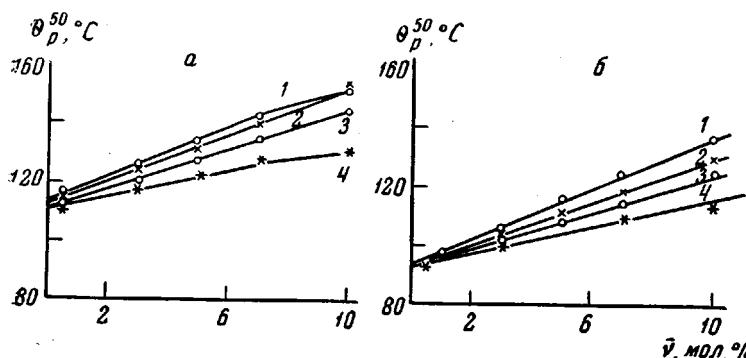


Рис. 2. Зависимость температуры размягчения от содержания сшивателя:

а — сополимеры ММА: 1 — ММА — МА, 2 — ММА — ДМЭГ, 3 — ММА — ДМБГ, 4 — ММА — ДМДЭГ; б — сополимеры стирола: 1 — стирол — МА, 2 — стирол — ДМЭГ, 3 — стирол — ДМБГ, 4 — стирол — ДМДЭГ

ру размягчения  $\theta_p^{50}$  мы принимали температуру, отвечающую точке пересечения касательных, проведенных к начальному и возрастающему участкам термомеханической кривой, как это показано на рис. 1.

Определенную таким образом  $\theta_p^{50}$  сопоставляли с содержанием сшивателя  $v$ . На рис. 2 приведена зависимость температуры размягчения  $\theta_p^{50}$  от  $v$ . Как у сополимеров ММА, так и стирола температура размягчения линейно растет с увеличением молярного содержания сшивателя [6, 14]. Наиболее быстрое нарастание  $\theta_p^{50}$  наблюдается у сополимеров, содержащих МА, т. е. наименьшее число одиночных связей вдоль мономерного звена сшивателя.

На рис. 3, а и б приведены температурные зависимости логарифма модуля нормальной упругости  $E$  линейных полимеров полиметилметакрилата, полистирола и пространственных сополимеров на их основе, содержащих ДМЭГ. Аналогичные кривые были получены для всех исследованных систем. Из рис. 3 видно, что характер изменения модуля упругости с ростом температуры одинаков для всех полимеров. Подобные зависимости  $E$  от температуры для эбонита и метилметакрилатных органических стекол отмечались раньше [10, 11]. Как видно из рис. 3, с увеличением содержания сшивателя область температур, где наблюдается резкое снижение модуля упругости, смещается в сторону более высоких температур.

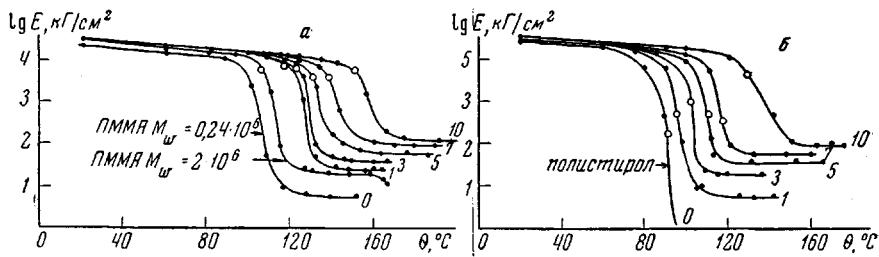


Рис. 3. Зависимость модуля нормальной упругости  $E$  от температуры:  
а — сополимеры ММА, б — сополимеры стирола и диметакрилатэтиленгликоля. Цифры у кривых — содержание ДМЭГ в мол.% Светлые кружки — точки, соответствующие температурам размягчения (по методу ИВС)

в той мере, в какой перемещаются температуры размягчения сополимеров, определенные из термомеханических кривых (рис. 1). При дальнейшем увеличении температуры опыта модуль упругости меняется мало, не более чем на 5—7 %. Эти значения считались «равновесными». Видно, что линейные полимеры ПММА даже в отсутствие сшивателя обладают высокоэластической упругостью. Величина «равновесного» модуля упругости у ПММА возрастает втрое при увеличении молекулярного веса в восемь раз. У полистирола с молекулярным весом несколько большим, чем образцы низкомолекулярного ПММА, модуль, характеризующий «равновесную» высокоэластическую упругость, весьма мал. Малая «равновесная» упругость полистирола в высокоэластическом состоянии подтверждается рядом других опытов.

Величина «равновесного» модуля упругости полимеров зависит от строения основного мономера, его молекулярного веса, содержания и природы сшивателя.

Основываясь на общепринятом представлении, что сополимеризация би- и тетрафункциональных мономеров приводит к образованию пространственных полимеров, в которых макромолекулы «сшиты» прочными попарочными связями в единую молекулярную сетку, рассмотрим строение «сшитых» сополимеров по данным о химическом составе исходной реакционной смеси и упругости сополимеров в высокоэластическом состоянии.

Предположим, что а) в процессе совместной полимеризации участвуют все  $n$  молекул, например, ММА и  $n_2$  молекул тетрафункционального мономера; б) каждая молекула сшивателя, связывая две соседние макромолекулы, «заканчивает» две «цепи» в сетке; в) в результате равномерного распределения сшивателя образуется сетка, ячейки которой одинаковы; г) каждой молекуле основного мономера соответствует участок цепи из  $m-2$  атомов. Исходя из этих упрощенных представлений, строение «сшитого» сополимера, например ММА — МА, можно воспроизвести схемой, изображенной на рис. 4, а. Здесь основными элементами структуры являются «узловые» атомы  $-\overset{|}{\text{C}}-$  и связанные с ними отрезки цепей, образую-

щих пространственную молекулярную сетку, в среднем состоящие из  $\bar{P}_1$  и  $\bar{P}_2$  атомов углерода и частично кислорода.  $\bar{P}_2$  зависит только от типа сшивателя,  $\bar{P}_1$  — от содержания тетрафункционального мономера в реакционной смеси:

$$\bar{P}_1 = \frac{2n_1 + 2n_2}{2n_2} = \frac{1}{v}.$$

Здесь  $v$  — содержание сшивателя в молярных процентах. Число одиночных связей в отрезках цепи соответственно равно:  $(\bar{P}_1 + 1)$  и  $(\bar{P}_2 + 1)$ . В таблице приведены значения  $(\bar{P}_1 + 1)$  и  $(\bar{P}_2 + 1)$  при содержании МА, ДМЭГ, ДМБГ и ДМДЭГ в сополимере, равном  $v = 0,5; 1; 3; 5; 7; 10$  мол. %.

Из таблицы видно, что при содержании сшивателя, равном 0,5—3 мол. %, образуется сетка, ячейки которой содержат длинные стороны наряду с короткими, образованными остатками молекул сшивателя. В этом случае сополимер можно рассматривать в первом приближении, состоящим из сетки гибких длинных отрезков, в которой более жесткие короткие отрезки (остатки сшивателя) образуют «узлы». Тогда «узел» соответствует встрече четырех длинных отрезков цепей. Такую сетку будем называть тетрагональной (рис. 4, б). С увеличением содержания сшивателя количество углеродных атомов в отрезке цепи основного мономера уменьшается

Характеристика строения пространственных сополимеров

v	$\bar{P}_1 + 1$	$\bar{P}_2 + 1$			
		МА	ДМЭГ	ДМБГ	ДМДЭГ
0,5	201	4	7	9	10
1,0	101	4	7	9	10
3,0	34	4	7	9	10
5,0	21	4	7	9	10
7,0	15	4	7	9	10
10,0	11	4	7	9	10

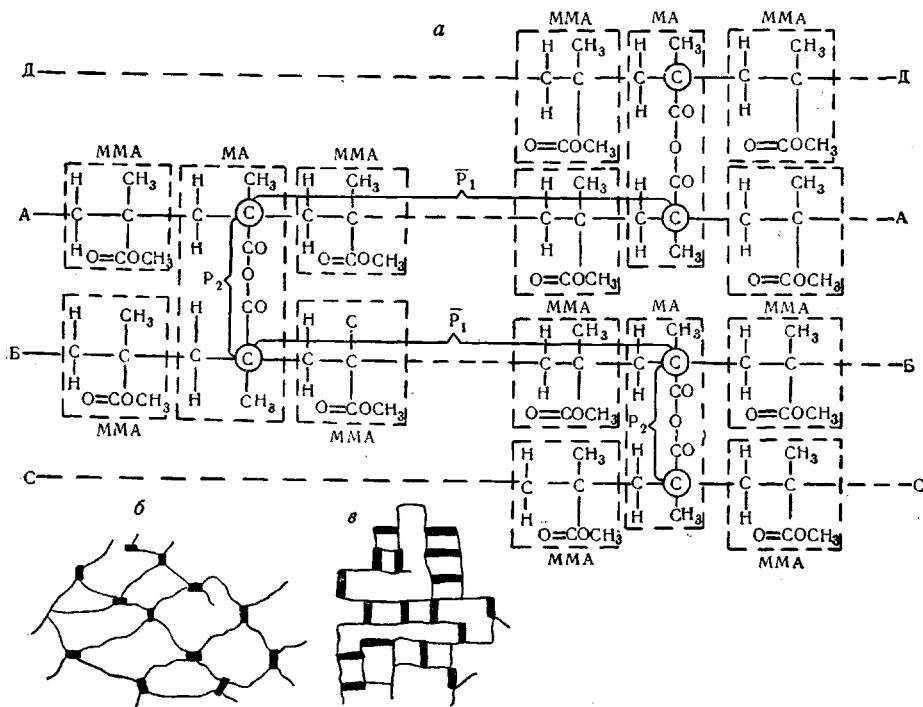


Рис. 4. Строение пространственного сополимера ММА — МА:  
—а— идеализированная структурная схема, б — тетрагональная сетка, в — тригональная сетка

и становится сравнимым с числом атомов тетрафункционального мономера, образующего сшивющие мостики. Здесь «узлом» служит атом, соединяющий три цепи (точка встречи двух цепей, образованных молекулами основного мономера и молекулой сшивателя). Такую сетку будем называть тригональной (рис. 4, в).

За характеристику строения «сшитого» сополимера будем принимать параметр  $N$ , характеризующий собой номинальное число цепей в 1  $\text{cm}^3$  полимера с идеализированной (тетрагональной или тригональной) сеткой.

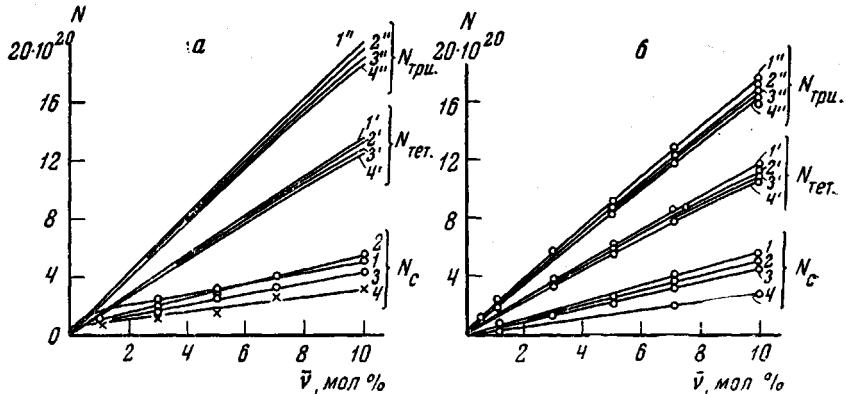


Рис. 5. Зависимость  $N$  — числа цепей в 1  $\text{cm}^3$  сополимеров от количества сшивателя  $v$ :

*a* — сополимеры ММА: 1—4 — рассчитаны по равновесному модулю упругости; 1'—4' и 1''—4'' — по содержанию сшивателя в реакционной смеси МА, ДМЭГ, ДМБГ и ДМДЭГ соответственно тетрагональной и тригональной сеток, *b* — сополимеры стирола

имеющего равный модуль упругости с сополимером, находящимся в высокояэластическом состоянии. Верхний предел  $N$  может быть вычислен по количеству содержания в реакционной смеси молекул сшивателя:

$$N_c = \rho \frac{N_A v}{(100 - v) M_{w_1} + v M_{w_2}},$$

Здесь  $N_c$  — число молекул сшивателя в 1  $\text{cm}^3$  полимера,  $\rho$  — плотность сополимера\*,  $N_A$  — число Авогадро,  $M_{w_1}$  — молекулярный вес бифункционального мономера,  $M_{w_2}$  — молекулярный вес сшивателя. В случае тетрагональной сетки число цепей  $N_{\text{тет}}$  вдвое больше числа молекул сшивателя ( $N_{\text{тет}} = 2N_c$ ). В тригональной сетке  $N_{\text{три}} = 3N_c$ .

С другой стороны, эффективное число цепей можно рассчитать из данных о равновесной упругости, основываясь на формулах статистической теории:  $N_G = E / 3kT$ . Здесь  $E_p$  — «равновесный» модуль нормальной упругости,  $k$  — постоянная Больцмана,  $T$  — абсолютная температура.

На рис. 5, *a* и *b* приведен график зависимости числа цепей в 1  $\text{cm}^3$  идеализированных сеток  $N_{\text{тет}}$ ,  $N_{\text{три}}$  и эффективного числа цепей  $N_G$  реальных сеток сополимеров ММА и сополимеров стирола, содержащих от 0,5 до 10 мол. % сшивателя. Если бы оправдались все предположения, оговоренные при расчете, то число цепей реальной сетки должно было бы лежать между значениями числа цепей идеальных сеток — тетрагональной и тригональной. Фактически при  $v > 1,5$  мол. % сополимеров ММА и при  $v > 0$  сополимеров стирола значения  $N_G$  в 1,5—4,5 раза меньше, чем теоретически рассчитанные  $N_{\text{тет}}$  и  $N_{\text{три}}$ . У «сшитых» сополимеров-пластиков значения  $E_p$  более низкие, чем следовало бы ожидать, исходя из содержания сшивателя в сополимере. Аналогичные результаты были получены Тоболь-

\* Плотность сополимеров определяли методом флотации. Она слегка изменяется в зависимости от температуры, длины сшивателя и густоты сшивания. В среднем  $\rho \approx 1,19 \text{ г}/\text{см}^3$  сополимеров ММА и  $\rho = 1,07 \text{ г}/\text{см}^3$  сополимеров стирола.

ским и сотрудниками [15] для широкого класса сополимеров на основе акрилатных и метакрилатных мономеров и диметакрилэтетиленглиоля.

Оставим без анализа ошибки в наших оценках, связанные с применением к пространственным ненабухшим полимерам соотношения теории идеальных молекулярных сеток. Рассмотрим лишь особенности строения пространственных полимеров, которые эквивалентны дефектам строения сеток, установленных Флори [16, 17]. Меньшее значение эффективного числа цепей  $N_G$  от теоретически рассчитанного  $N_{\text{теор}}$  для сополимеров MMA с содержанием сшивателя меньше 1 мол. % можно объяснить наличием в сополимерах «узлов», обусловленных перепутыванием цепей. Видимо, в ПММА этот дефект сильнее выражен (у чистого ПММА в противоположность полистиролу «равновесный» модуль упругости отличен от нуля). При дальнейшем увеличении содержания сшивателя от  $v \geq 1,5$  до 10 мол. %, как и в случае сополимеров стирола во всем исследованном интервале степени сшивок, эффективное число цепей  $N_G$  становится меньше теоретически рассчитанного  $N_{\text{теор}}$  или  $N_{\text{три}}$ . В этом случае причиной может служить преобладание в молекулярной сетке «дефектов» типа петель (циклизации) кратного сшивания, а также невхождения или однократного вхождения молекул сшивателя в сополимер.

Полученные нами экспериментальные данные согласуются с результатами, полученными ранее [18–20]. Изучая эффективность сшивания MMA и этилметакрилата тетрафункциональными мономерами типа гликолов различными методами (по критической конверсии гелеобразования, дилатометрическим и деструкционным), авторы показали, что только небольшая часть (30%) сшивателя участвует в построении сетки.

Итак, строение пространственных сополимеров нельзя основывать на данных о составе, исходной реакционной смеси мономеров. Необходимо определять параметры, прямо или косвенно характеризующие возникающую структуру. Видимо, полезно определить  $N_G$  — эффективное число цепей сетки, изучая упругость сополимеров в высокоэластическом состоянии. Несмотря на известную условность, эта характеристика непосредственно связана с рядом особенностей физико-механического поведения пространственных сополимеров.

На рис. 6 приведены графики зависимости температуры размягчения  $\theta_p^{50}$  от  $N_G$  сополимеров MMA и сополимеров стирола. Из них следует, что как у сополимеров MMA, так и у сополимеров стирола существует однозначная связь между  $N_G$  (или высокоэластическим модулем упругости) и температурой размягчения. Прямые 1 и 2, соответствующие сополимерам, MMA и стирола, параллельны и отстоят друг от друга на величину, равную разности температур размягчения линейных ПММА и полистирола:  $\Delta\theta_p^{50} = 105 - 92 = 13^\circ$ .

Исходя из представлений о сетчатом строении пространственных полимеров, можно представить причину увеличения температуры размягчения с нарастанием «степени сшивки». Сшивание, прежде всего, обуславливает корреляцию в перемещениях (в микроброуновском тепловом движении) соседних макромолекул на участках, непосредственно примыкающих к

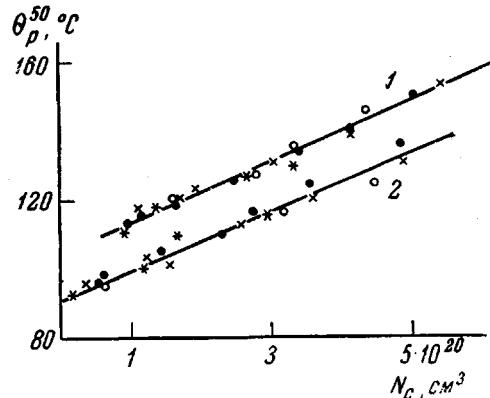


Рис. 6. Зависимость температуры размягчения от эффективного числа цепей в  $1 \text{ см}^3$ : 1 — сополимеров MMA, 2 — сополимеров стирола

«узлам». Такие ограничения приводят к увеличению равновесного модуля упругости [24—23] и к падению подвижности макроцепей и соответственно к росту температуры размягчения. Впрочем на основании существующих теоретических представлений о полимерах трудно дать объяснение однозначной зависимости между ростом температуры размягчения и увеличением «равновесного» модуля упругости у сополимеров MMA и стирола с сшивателями разной природы.

## Выводы

1. Проведено термомеханическое изучение и найдена зависимость от температуры модуля нормальной упругости пространственных сополимеров метилметакрилата и сополимеров стирола с диолефиновыми мономерами. Величина «равновесного» модуля упругости зависит от природы основного мономера, его молекулярного веса, числа одиночных связей вдоль мономерного звена сшивателя и молярного содержания сшивателя  $\bar{v}$ . Температура размягчения пространственных полимеров MMA и стирола возрастает линейно с увеличением содержания соответствующего сивающего агента.

2. Рассмотрены возможные разновидности структуры пространственных полимеров метилметакрилата и стирола с диолефиновыми мономерами, исходя из данных о химическом составе. Оценены средние размеры цепей, образующих ячейки двух идеализированных сеток тетрагональной и тригональной в зависимости от содержания сшивателя.

3. Проведена сравнительная оценка числа цепей идеальных сеток с эффективным числом цепей реальной сетки, вычисленных по «равновесному» модулю упругости по формулам теории идеальных эластомеров. Установлено, что температура размягчения пространственных полимеров на основе MMA и стирола с данным рядом сшивателей однозначно связана с увеличением эффективного числа цепей в  $1 \text{ см}^3$  полимера.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
16 X 1964

## ЛИТЕРАТУРА

1. H. F. Mark, Chem. Eng. News., **32**, 3122, 1954.
2. W. Mertens, G. Kannegieter, Kunststoffe, **47**, 530, 1957.
3. C. Carpenter, Mod. Plast., **37**, 129, 1959.
4. В. Е. Бурштейн, Передовой науч.-техн. и произв. опыт, тема 19, № М—19—405/13, М., 1959.
5. R. R. Smith, Plastics, **24**, 262, 306, 1959.
6. K. Thinius, G. Lommatsch, Monatsberichte der Deutschen Akad. der Wissenschaften zu Berlin, B, 1, No 7—10, 559—564, 1959.
7. E. E. Parker, T. L. Pierre, Mod. Plast., **38**, 133, 1961.
8. И. А. Арбузова, Л. И. Медведева, С. К. Захаров, Ж. прикл. химии, **36**, 1833, 1963.
9. С. К. Захаров, Е. В. Кувшинский, Заводск. лаб., **30**, 1399, 1964.
10. П. П. Кобеко, Е. В. Кувшинский, Г. И. Гуревич, Изв. АН СССР. Сер. физ., 1937, 329.
11. Справочник по авиационным материалам, т. 4. Неметаллические материалы, Оборонгиз, 1948.
12. М. И. Бессонов, С. К. Захаров, Е. В. Кувшинский, Вестн. машиностроения, **7**, 41, 1960.
13. И. А. Майгельдинов, Химия и физика высокомолекулярных соединений. Доклад к VII конф. по высокомолекулярным соединениям. Изд. АН СССР, М., 1952, стр. 196.
14. S. Loshaek, J. Polymer Sci., **15**, 80, 391, 1955.
15. A. V. Tobolsky, C. W. Carlson, N. Indictor, J. Polymer Sci., **54**, 175, 1961.
16. P. I. Flory, Chem. Revs., **35**, 51, 1944.
17. P. I. Flory, Industr. and Engng Chem., **38**, 417, 1946.
18. S. Loshaek, T. G. Fox, J. Amer. Chem. Soc., **75**, 3544, 1953.
19. A. R. Shultz, J. Amer. Chem. Soc., **80**, 1854, 1958.

20. M. G o r d o n, R. I. R o e, J. Polymer Sci., **21**, 75, 1956.
  21. P. I. Flory, Principles of Polymer Chemistry, Cornell University Press. Ithaca N. Y., 1953, Chaps 11, 13.
  22. P. I. Flory, J. Polymer Sci., **4**, 225, 1949.
  23. S. M. G u m b r e l l and et., Trans. Faraday Soc., **49**, 1495, 1953.
- 

**THE SOFTENING, HIGH-ELASTIC RESILIENCE AND STRUCTURE  
OF THREE-DIMENSIONAL POLYMERS OF METHYL METHACRYLATE  
AND STYRENE WITH DIOLEFINIC MONOMERS**

*S. K. Zakharov, L. I. Medvedeva, T. A. Arbuzova,  
E. V. Kuvshinskii*

**S u m m a r y**

A thermodynamic study has been made of the temperature modulus of the normal elasticity of three dimensional methyl methacrylate and styrene copolymers with diolefinic monomers. The value of the «equilibrium» elasticity modulus depends on the nature of the principal monomer, its molecular weight, number of single bonds along the monomeric unit of the crosslinking agent and the molar content  $\bar{v}$  of the latter. The softening point of the three-dimensional MMA and styrene polymers increases linearly with increase in content of the corresponding crosslinking agent. The possible structural variations of the three dimensional methyl methacrylate and styrene copolymers with diolefinic monomers on the basis of their chemical composition have been examined. The average lengths of the chains forming cells of two idealized lattices, tetragonal and trigonal, have been evaluated with respect to the content of crosslinking agent. A comparative estimation of the number of chains of ideal lattices with the apparent number of cells of a real lattice have been calculated from the elasticity modulus by formulas for ideal elastomers. It has been established that the softening temperature of three-dimensional polymers on the basis of MMA and styrene for a given series of crosslinking agents are unilaterally correlated with the effective number of chains per 1 cm<sup>3</sup> of polymer.

---