

УДК 541.64 : 542.952

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП НА СВОЙСТВА  
АКРИЛОВОГО ПОЛИМЕРА*В. Д. Гербер, В. И. Елисеева*

Изучена зависимость между природой функциональных групп и свойствами, придаваемыми ими полимеру на примере линейных акриловых полимеров, содержащих в боковой цепи карбоксильные, аминные, амидные, эпоксидные, метилоламидные и нитрильные группы. Установлено, что введение в сополимер всего лишь 3 мол. % мономеров, содержащих указанные группы, оказывает значительное влияние на водопоглощение, паропроницаемость, механические свойства, температуры стеклования и адгезию сополимеров.

Введение в состав полимеров функциональных групп различной химической природы широко используется для придания полимерам и изделиям из них ряда специфических свойств: повышенной адгезии, тепло- или морозостойкости, биологической активности, негорючести, антистатических свойств, а также способности к образованию трехмерных структур в результате межмолекулярных реакций. Каждая функциональная группа оказывает многостороннее влияние на свойства полимера, не учитываемое, однако, в большинстве опубликованных исследований в этой области, что затрудняет выяснение действия определенной функциональной группы на конкретное свойство полимера.

В данной работе сделана попытка установить по возможности однозначную связь между природой функциональных групп и свойствами, придаваемыми ими полимерным пленкообразователям. Такая задача решалась на основе специально синтезированных модельных полимеров с различными функциональными группами.

## Экспериментальная часть

Модельные полимеры получали сополимеризацией БМА с производными МАК, содержащими функциональные группы различной природы. Последние выбирали с учетом различий в полярности, донорно-акцепторных свойствах и возможности образования ими водородных, химических и других связей. Их вводили в количестве 3 мол. % – минимальном содержании, которое давало возможность максимально сохранить свойства основного полимера (ПБМА), и в то же время позволяло количественно оценить изменение этих свойств под влиянием данной функциональной группы.

Мономеры непосредственно перед полимеризацией очищали от ингибиторов и примесей: жидкие – двукратной перегонкой в вакууме в атмосфере аргона, твердые – двукратной перекристаллизацией. Характеристики использованных мономеров приведены в табл. 1.

Полимеризацию проводили в толуоле или диоксане в атмосфере аргона при 70°. Инициатором сополимеризации с аминоалкилметакрилатами служил динитрил азоизомасляной кислоты, в остальных случаях использовали перекись бензоила. Сополимеры очищали от непрореагировавших мономеров трехкратным переосаждением в метанол или петролейный эфир в зависимости от их состава. Переосажденные сополимеры использовали в виде 10%-ных растворов в толуоле.

Содержание карбоксильных и глицидильных групп в сополимерах определяли функциональным, а содержание остальных групп – элементным анализом. Молекулярные веса определяли вискозиметрически в бензоле при 30° и рассчитывали по формуле для ПБМА [1].

Таблица 1  
Характеристики использованных мономеров

Мономер	Сокращенное обозначение	Т. пл., °C	T. кип., °C/tor	Плотность при 20°, g/cm³	Показатель преломления при 20°
Бутилметакрилат	БМА	—	164/760	0,8940	1,4420
Глицидилметакрилат	ГМА	—	189/760	1,0728	1,4505
Диметиламиноэтилметакрилат	ДМАЭМА	—	65,5/8	0,9321	1,4395
Бис-(диметиламино)изопропилметакрилат	ДМАПМА	—	117/20	0,9239	1,4778
Диэтиламиноэтилметакрилат	ДЭАЭМА	—	89/9	0,9206	1,4445
Метакриламид	МАА	107—108	—	—	—
Метакриловая кислота	МАК	15—16	160,5/760	0,8060	1,3911
Метилолметакриламид	ММАА	54—55	—	—	—
Пиперидилэтилметакрилат	ПЭМА	—	112/6	0,9806	1,4692
Фениламиноэтилметакрилат	ФАЭМА	25,6	99—100/0,2	1,0780	1,5540
Этиленгликольмонометакрилат	ЭГММ	—	117/20	0,9239	1,4778
Нитрил акриловой кислоты	НАК	—82	77,3/76	0,8060	1,3911

Таблица 2

Молекулярные веса и состав сополимеров ПБМА со звеньями производных МАК

Функциональный мономер	$[\eta]$ , дЛ/г	$M \cdot 10^{-3}$	Содержание функциональных групп, мол. %	Функциональный мономер	$[\eta]$ , дЛ/г	$M \cdot 10^{-3}$	Содержание функциональных групп, мол. %
БМА	0,462	190	—	МАК	0,390	154	2,86
ГМА	0,475	195	3,02	ММАА	0,503	209	3,02
ДМАПМА	0,530	223	2,89	ЭГММ	0,456	183	—
ДМАЭМА	0,464	190	2,90	НАК	0,560	285	2,85
ДЭАЭМА	0,397	159	3,00	ПЭМА	0,390	154	3,02
МАА	0,410	164	3,07	ФАЭМА	0,506	210	2,89

Таблица 3

Состав сополимеров на различных стадиях полимеризации

$M_1$	$M_2$	$r_1$	$r_2$	Мольная доля компонента $M_1$ в сополимере при конверсии, %					
				10	20	30	40	50	60
МАК	БМА	0,53	1,11	2,96	2,91	2,87	2,81	2,75	2,67
ГМА	»	0,94	0,79	3,05	3,13	3,22	3,33	3,45	3,62
НАК	»	0,31	1,08	2,96	2,93	2,89	2,84	2,79	2,73

Из табл. 2 видно, что синтезированные сополимеры характеризовались близкими значениями молекулярных весов и содержанием функциональных групп  $f$ .

Имеющиеся в литературе данные о константах сополимеризации БМА с МАК [3], ГМА [2], НАК [3], а также значения  $Q$  и  $e$  для некоторых других мономеров [4] позволяют предположить, что функциональные группы равномерно распределялись по макромолекулярной цепи. Рассчитанный по [5] интегральный состав сополимеров с МАК, ГМА и НАК при разных конверсиях подтвердил это предположение (табл. 3).

Все сополимеры находились при комнатной температуре в физическом состоянии, близком к стеклообразному, о чём свидетельствует наличие у них вынужденной эластичности, как это видно из кривых напряжение — деформация, представленных на рис. 1.

Таким образом, полученные сополимеры были близки по составу, физическому состоянию и характеризовались близкими молекулярным весом, содержанием и распределением по цепи функциональных групп, т. е. отвечали тем требованиям, которые были поставлены нами при синтезе модельных полимеров.

Из растворов переосажденных полимеров формировали на тефлоновой подложке пленки толщиной 100 мкм, которые сушили в вакууме при комнатной температуре

Таблица 4

**Физико-химические и физико-механические свойства сополимеров ПБМА со звеньями производных МАК**

Обозначение функционального мономера	Модуль при 10%-ном удлинении, $\text{kG}/\text{cm}^2$	Прочность при разрыве, $\text{kG}/\text{cm}^2$	Удлинение при разрыве, %	Равновесное водопоглощение, %	$T_g$ , °C
БМА	50,0	48,7	155	0,32	20
ДМАЭМА	49,5	37,0	205	1,13	20
ДМАПМА	55,0	52,8	210	1,63	—
ДЭАЭМА	42,8	37,6	300	2,58	19
МАА	73,5	57,2	195	0,21	28
ГМА	73,2	53,2	220	0,26	25
МАК	80,8	64,5	115	0,19	27
ММАА	81,7	58,1	150	0,27	—
ЭГММ	56,0	54,3	245	0,67	24
ПЭМА	51,5	50,5	275	0,73	22
ФАЭМА	67,7	60,0	150	0,37	26

до постоянного веса. При сушке сополимеры сохраняли линейную структуру, о чем свидетельствовала их легкая растворимость в бензоле, толуоле и ацетоне.

Сополимеры оценивали по водопоглощению, паропроницаемости, механическим и термомеханическим, а также адгезионным свойствам.

Механические свойства изучали при 20° на динамометре Поляни с автоматической записью кривых напряжение – деформация. Термомеханические свойства (температуру стеклования) определяли дилатометрически (точность метода  $\pm 1^\circ$ ); влагопоглощение свободных пленок – гравиметрически; паропроницаемость определяли в модифицированных стаканчиках Пэйна по убыли веса воды в стаканчике.

Адгезионные свойства исследовали при 20° методом отслаивания подложки от покрытия (скорость отслаивания 36  $\text{мм}/\text{мин}$ ). В качестве подложки использовали алюминиевую фольгу толщиной 50  $\mu\text{m}$  или фольгу Армко-железа толщиной 12  $\mu\text{m}$ . Средняя квадратичная ошибка измерений не превышала 2%.

### Результаты и их обсуждение

Анализ экспериментальных данных показывает, что введение в макромолекулу ПБМА всего лишь 3 мол. % функциональных групп различной химической природы оказывает значительное влияние на его свойства. Из данных табл. 4 следует, что влагопоглощение зависит, по крайней мере, от двух переменных – гидрофильности функциональной группы и механических свойств полимера. Так, из сополимеров с аминоалкилметакрилатами максимальным влагопоглощением характеризуется сополимер с ДЭАЭМА, имеющий среднюю растворимость в воде по сравнению с ДМАЭМА и ДМАПМА. Это, очевидно, связано с большей гибкостью макромолекул сополимера ДЭАЭМА, обусловленной большей длиной алкильного заместителя у атома азота. Наложением фактора плотности упаковки объясняется также уменьшение водопоглощения при введении в ПБМА таких гидрофильных мономеров, как МАА, МАК и ММАА, способных к образованию водородных связей.

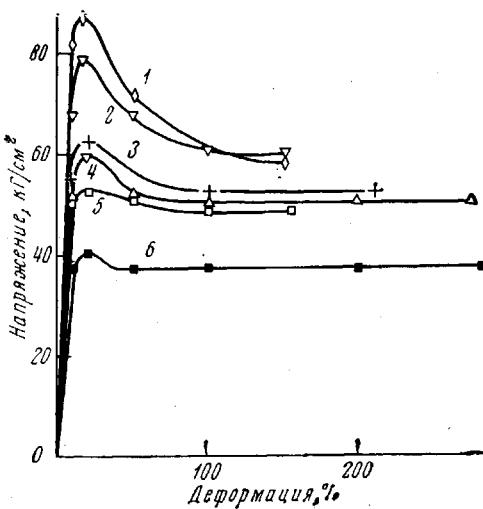


Рис. 1. Кривые напряжение – деформация ПБМА (5) и его сополимеров с ММАА (1), ФАЭМА (2), ДМАПМА (3), ПЭМА (4), ДЭАЭМА (6)

Как показало исследование, паропроницаемость пленок зависит таким же образом от указанных факторов, хотя ее значения для различных сополимеров довольно близки и колеблются около  $4 \text{ г}/\text{см} \cdot \text{час} \cdot \text{тор}$ .

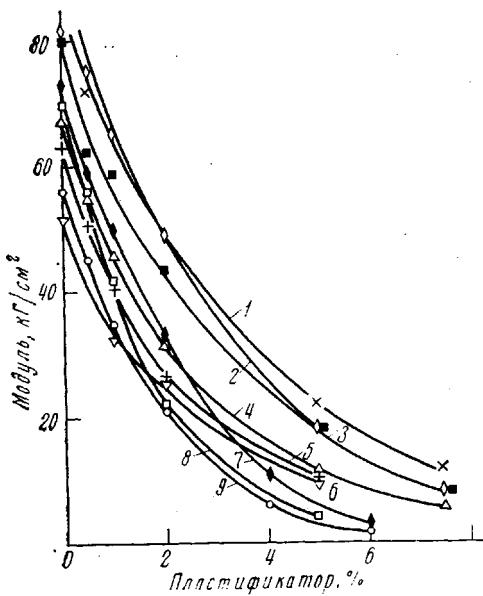


Рис. 2. Зависимость модуля полимера от концентрации пластификатора для ПБМА (8) и его сополимеров с МА (1), ММАА (2), МАК (3), ПЭМА (4), ДМАПМА (5), ФАЭМА (6), ГМА (7), ЭГММ (9)

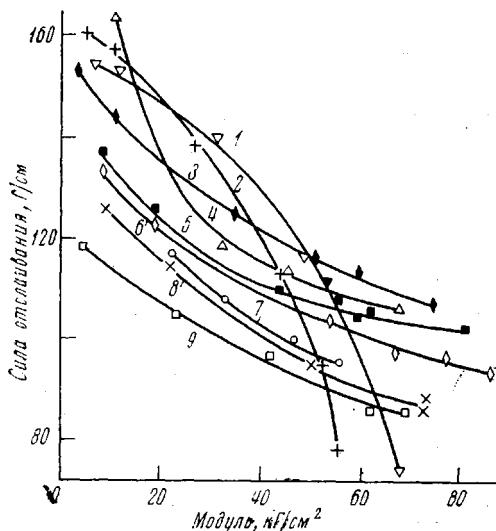


Рис. 3. Зависимость силы отслаивания от модуля для ПБМА (9) и его сополимеров с ФАЭМА (1), ДМАПМА (2), ГМА (3), ПЭМА (4), МАК (5), МА (6), ЭГММ (7), МЛА (8)

ванных сополимеров (рис. 2). Адгезионные свойства оценивали при значении модуля  $40 \text{ кг}/\text{см}^2$ , которое достигалось введением в сополимер от 0,5 до 3 вес. % дибутилфталата, в зависимости от природы функциональной групп-

Механические свойства и температура стеклования полимеров определялись наличием основного компонента БМА. Введение функциональной группы приводит к отклонению этих свойств в ту или иную сторону в зависимости от ее размера, гибкости и полярности (табл. 4).

Установление связи между температурой стеклования полимеров и их химическим строением осложняется недостатком экспериментальных данных, а также различными методами определения температуры стеклования разными авторами [6, 7]. Нами для сополимеров с замещенными амино-алкилметакрилатами установлено, что с увеличением длины алкила температура стеклования полимера понижается; жесткая пиперидильная группа увеличивает температуру стеклования по сравнению с алифатическими заместителями; жесткий и полярный фенильный заместитель (ФАЭМА) увеличивает в еще большей степени температуру стеклования и модуль полимера.

При оценке влияния природы функциональных групп на адгезию полимеров необходимо было исключить фактор внутренних напряжений. Этот фактор нивелировали введением в состав сополимеров незначительных количеств инертного пластификатора — дибутилфталата, химически не взаимодействующего с функциональными группами сополимеров.

Концентрацию пластификатора, необходимую для сообщения сополимеру определенного значения модуля, устанавливали снятием зависимости модуль — концентрация пластификатора для всех исследованных сополимеров (рис. 2). Адгезионные свойства оценивали при значении модуля  $40 \text{ кг}/\text{см}^2$ , которое достигалось введением в сополимер от 0,5 до 3 вес. % дибутилфталата, в зависимости от природы функциональной групп-

пы (рис. 2). Значения силы отслаивания от железной и алюминиевой подложек приведены ниже.

Функциональный мономер	БМА	МАК	ДМАПМА	ФАЭМА	ПЭМА	ДМАЭМА	МАА	ЭГММ	ГМА
Сила отслаивания, Г/см:									
железо	89,0	103,5	123,5	119,0	113,0	115,5	76,0	140,0	128,0
алюминий	97,5	112,5	121,5	131,0	117,0	119,5	102,4	104,0	124,0

Полученные результаты в общем согласуются с представлениями [8–10], согласно которым высокая адгезия достигается в тех случаях, когда функциональная группа адгезива обладает свойствами донора или акцептора электронов, способных переходить через границу раздела адгезив – субстрат и создавать двойной электрический слой. Наибольшей адгезией к металлам обладают группы с ярко выраженным донорными свойствами или группы, способные к образованию водородных или химических связей с подложкой. Так, например, в ряду аминоалкилметакрилатов ПЭМА–ДМАЭМА–ДМАПМА адгезия возрастает с увеличением основности аминоэфира. Несколько повышенная адгезия сополимера с ФАЭМА – наиболее слабым основанием ввиду сопряжения атома азота с фенильным ядром – может быть связана с наличием свободного водорода у вторичного атома азота, что может привести к образованию водородных связей с ионами гидратированных окислов на поверхности металла. Низкая адгезия сополимера с МАА может объясняться понижением основности амидной группы вследствие сопряжения неподеленной пары электронов с карбоксильной группой.

Высокие значения адгезионной прочности гидроксилсодержащего сополимера могут быть обусловлены как его значительными донорными свойствами, так и способностью к образованию водородных или химических связей с окисленной поверхностью металла. Повышающая адгезию карбоксильная группа, обладающая акцепторными свойствами, также может образовывать связи с поверхностью металла либо ионного, либо ион-дипольного типа [11]. И наконец, эпоксидная группа может реагировать с гидратированными окислами металлов с раскрытием эпоксидного кольца [12].

Как видно из хода кривых зависимости адгезии от модуля, представленных на рис. 3, адгезия всех исследованных сополимеров возрастает с уменьшением модуля, что свидетельствует о влиянии подвижности макромолекул на реализацию адгезионного контакта. Особенно резкое возрастание адгезии с уменьшением модуля наблюдается для сополимеров с ФАЭМА и с ДМАПМА, содержащих громоздкие функциональные группы. Видимо, это связано с тем, что для облегчения ориентации на подложке громоздких функциональных групп, ответственных за повышение адгезии, необходима особая подвижность макроцепей. Это подтверждается также тем, что относительные значения адгезионной прочности полимеров в разных физических состояниях различны. Так, например, если в высокоэластическом состоянии (при модуле 40 кГ/см<sup>2</sup>) сила отслаивания сополимера с ГМА больше, чем у сополимера с ДМАПМА, то в состоянии, близком к вязкому течению, наблюдается обратная картина. Поэтому, по-видимому, оценивать специфическое влияние данной функциональной группы следует не при равных значениях модуля, а в переходном состоянии из высокоэластического в вязкотекучее, так как в этом состоянии менее всего проявляются стерические затруднения для ориентации функциональных групп на поверхности раздела адгезив – субстрат, и скорость протекания релаксационных процессов максимальна.

Ход кривых, приведенных на рис. 3, позволяет судить об энергии активации ориентации функциональных групп на подложке. Действительно, пластификация полимера приводит к тому же эффекту увеличения под-

вижности макромолекул (снижению модуля), что и повышение температуры. Однако повышение температуры оказывает двойкое воздействие на адгезионную связь: с одной стороны, увеличение подвижности макромолекул облегчает ориентацию функциональных групп на подложке, с другой — влияет на реализацию хемосорбционных процессов взаимодействия полимера с подложкой (именно такое взаимодействие и предполагается в данном случае). При увеличении подвижности макромолекул введением инертного пластификатора воздействие второго фактора исключается, поэтому можно считать, что зависимость адгезии — модуль характеризует энергию активации ориентации функциональных групп на подложке. Из кривых рис. 3 можно заключить, что наибольшая энергия активации характерна для сополимеров, обладающих громоздкими функциональными группами.

Институт физической химии  
АН СССР

Поступила в редакцию  
20 VII 1972

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Аналитическая химия полимеров, т. 2, «Мир», 1965, стр. 21.
2. М. Ф. Сорокин, М. М. Бабкина, Высокомолек. соед., 7, 734, 1965.
3. A. S. Nairn, M. S. Muthana, Makromolek. Chem., 47, 138, 1961.
4. Д. Хэм, Сополимеризация, «Химия», 1971.
5. Л. М. Гиндин, А. Д. Абкин, С. С. Медведев, Ж. физ. химии, 21, 1269, 1947.
6. G. Pizzirani, P. Magagnini, P. Guisti, J. Polymer Sci., 9, A-2, 1133, 1971.
7. K. H. Illers, Kolloid-Z., 190, 16, 1963.
8. Б. В. Дерягин, Н. А. Кротова, Адгезия, Изд-во АН СССР, 1949.
9. Б. В. Дерягин, В. П. Смилга, Докл. АН СССР, 121, 877, 1958; 122, 1049, 1958.
10. В. П. Смилга, Сб. Исследования в области поверхностных сил, Изд-во АН СССР, 1961, стр. 165.
11. А. А. Берлин, В. Е. Басин, Основы адгезии полимеров, «Химия», 1969, стр. 210.
12. А. А. Берлин, Г. Л. Попова, Т. А. Макарова, Высокомолек. соед., 1, 962, 1959.