

УДК 541.64:547.39

**ГУСТОСЕТЧАТЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ
ДИМЕТАКРИЛАТОВ РАЗЛИЧНОГО ТИПА**

*Чернова Ж.Д., Глумова Т.Д., Лебедева М.Ф.,
Кручинина Е.В., Краснер Л.В., Андрианова Л.С.,
Захаров С.Е., Борисова Т.И., Белоновская Г.Н.*

Радикальной полимеризацией смесей различных диметакрилатов с полярными виниловыми мономерами синтезированы густосетчатые полимерные композиции и исследованы их термические и деформационно-прочностные свойства. Методом диэлектрической релаксации изучена структура полимерных композиций на основе диметакрилата триэтиленгликоля и метилакрилата.

Известно, что в ряде случаев при сочетании жесткой полимерной сетки с линейным или слабосшитым каучукоподобным полимером формируются композиции, обладающие комплексом ценных свойств [1]. В случае сочетания термодинамически совместимых сетчатого и линейного полимеров или при вынужденной совместности несовместимых полимеров, определяемой способом формирования композиций, могут быть синтезированы оптически прозрачные полимерные материалы. Подтверждающим это положение примером является синтез стекол при совместной полимеризации диизоцианатов (M_1) с рядом полярных мономеров (M_2) под влиянием третичных аминов [2]. Специфика формирования густосетчатых композиций этого типа состоит в том, что вначале в растворе M_2 осуществляется циклотримеризация диизоцианата с образованием пространственной сетки, а затем, после практически полного исчерпания NCO-групп, инициируется полимеризация M_2 , зафиксированного в сетке и ориентированного за счет полярного взаимодействия.

В результате последовательно протекающих процессов формируются своеобразные взаимопроникающие полимерные сетчатые системы (ВПС) [3]. Наиболее интересными свойствами обладают стекла, в которых совмещены жесткая полизоцианатная сетка с линейным каучукоподобным полимером в соотношении $M_1 : M_2 = 1 : 2 - 1 : 4$ (например, системы толуиллендиизоцианат — пропиленсульфид или метилакрилат). Эти материалы имеют сравнительно высокую температуру размягчения (520°) и вполне удовлетворительные деформационно-прочностные свойства [2]. Основным недостатком композиций, включающих полизоцианатную сетку, является их желтая окраска различной интенсивности, обусловленная наличием триизоциануратных циклов. Окраска углубляется при прогревании, что ограничивает практическое применение стекол подобного типа, но не исключает возможность иного использования этих своеобразных материалов.

С целью создания материалов такого же типа нами проведено исследование синтеза густосетчатых полимерных композиций при использовании в качестве мономеров, обеспечивающих формирование сетки (M_1), различных диметакрилатов, в том числе и олигоэфирокрилатов (ОЭА). В качестве M_2 применяли монофункциональные виниловые полярные мо-

номеры при мольном соотношении $M_1 : M_2 = 1 : 1 - 1 : 4$. Полимеризацию смесей M_1 с M_2 осуществляли под влиянием инициаторов радикального типа. При больших различиях относительной реакционной способности M_1 и M_2 ($r_1 \gg r_2$) формирование полимерной композиции в определенной степени должно быть подобно процессу образования стекол на основе дизорцианатов. И в этом случае вначале будет доминировать полимеризация M_1 , с образованием густой сетки, а в конце процесса — гомополимеризация M_2 , в результате чего будут формироваться композиции, близкие по строению к ВПС типа «змея в клетке» [2, 3].

Полимеризация и сополимеризация полифункциональных мономеров, способных образовывать пространственные сетки, и в частности ОЭА, изучали достаточно широко, и этим вопросам посвящена специальная литература [4]; тем не менее мы располагали весьма немногочисленными данными об относительной реакционной способности диметакрилатов при их радикальной сополимеризации с различными мономерами.

Нами синтезированы густосетчатые композиции путем радикальной полимеризации смесей диметакрилатов с различными полярными мономерами как с известными значениями r_1 и r_2 , так и из пар, для которых эти данные отсутствуют.

В работе были использованы следующие исходные вещества: в качестве M_1 диметакрилаты дифенилолпропана (ДМДФП), этиленгликоля (ДМЭГ), триэтиленгликоля (ТГМ-3) и тетраэтиленгликоля (ТГМ-4); в качестве M_2 — метилакрилат (МА), метилметакрилат (ММА), этилакрилат (ЭА), бутилакрилат (БА), этоксиэтилакрилат (ЭТОЭА), винилацетат (ВА), N-винилипирролидон (ВП). Синтез ДМДФП и ТГМ-3 проводили по методикам работ [5, 6]; использовали также технические ТГМ-3 и ТГМ-4, представляющие собой смесь диметакриловых эфиров моно-, ди-, три-, тетра- и пентаэтиленгликолов соответственно в соотношениях (вес. %).

ТГМ-3 (первая партия)	7–8	15	48	23–25	6–7
ТГМ-3 (вторая партия)	18	23	42	24	—
ТГМ-4	2	12	16	47	10

Использовали ДМЭГ с содержанием основного вещества 99,9, n_D^{20} 1,4545, кислотность 0,0026. Монофункциональные мономеры МА, ММА, БА, ЭТОЭА, ВА, ВП очищали по известным методикам.

В стеклянную ампулу в противотоке инертного газа загружали инициатор и шприцем вводили дозированные количества M_1 и M_2 . Ампулу герметизировали и встраивали $6 \cdot 10^2$ с при комнатной температуре. Затем содержимое ампулы шприцем переводили в заполненную инертным газом форму с рабочим объемом $60 \times 60 \times 4$ мм и герметизировали. Форму помещали в термостат и выдерживали при определенной температуре, определяемой природой инициатора, до образования геля по всему объему образца. Затем форму охлаждали до комнатной температуры, выдерживали 20–30 мин и вновь помещали в термостат на 48 ч. После полного отверждения образцы подвергали ступенчатому прогреванию до 373–413 К. Режим прогревания варьировали в зависимости от природы и соотношения M_1 и M_2 , типа и концентрации инициатора. Нарушение режима формования, особенно в начале процесса, приводило к явлению синерезиса и растрескиванию образцов.

Полученные в оптимальном режиме композиции в зависимости от соотношения $M_1 : M_2$ и их природы представляли собой твердые или гибкие пластики.

Деформационно-прочностные характеристики композиций (прочность при растяжении f_p , удлинение при разрыве ε_p и модуль нормальной упругости E) определены на универсальной разрывной машине «Ивестрон» при комнатной температуре и скорости растяжения $8 \cdot 10^{-2}$ мм/с. Термомеханические кривые получены методом петрографии на автоматическом приборе [7].

Для композиций на основе ДМДФП и МА косвенным путем, по количеству незаполимеризовавшегося МА в пробах на различных стадиях превращения, мы установили, что в процессе радикальной сополимеризации M_1 значительно реакционноспособнее M_2 . На рис. 1 приведена зависимость состава композиции от конверсии при $M_1 : M_2 = 1 : 2$.

Как следует из приведенной кривой, в выбранных условиях эксперимента на ранних стадиях осуществляется преимущественная полимеризация ДМДФП и при 40%-ной конверсии в композицию входит $>50\%$ ДМДФП и лишь $\sim 13\%$ исходного МА. Эти данные свидетельствуют о том,

что полученные композиции близки по строению ВПС типа «змея в клетке». Однако сетка, образуемая ДМДФП, имеет слишком большую частоту узлов, вследствие чего композиции, включающие эту сетку, обладают неудовлетворительными деформационно-прочностными характеристиками (таблица, композиции 1 и 2). Хрупкие материалы получены также при использовании в качестве M_1 ДМЭГ (композиция 4). Неудовлетворитель-

Деформационно-прочностные характеристики композиций на основе различных диметакрилатов

Композиция, №	M_1	M_2	$M_1 : M_2$, моли	Максимальная температура прогревания, К	Термомеханических переходов, К		$f_p^*, \text{ МПа}$	$\epsilon_p^*, \%$	$E^*, \text{ ГПа}$
					T_1	T_2			
1	ДМДФП	МА	1 : 3	373	—	608	31,4	1,2	2,30
2	ДМДФП	МА	1 : 4	373	—	610	34,3	2,0	1,85
3	ДМДФП	ЭТОЭА	1 : 2	373	—	575	25,5	2,0	1,44
4	ДМЭГ	МА	1 : 2	373	—	651	24,5	1,0	2,45
5	ДМЭГ	ЭТОЭА	1 : 2	373	310	534	17,2	3,5	0,73
6	ТГМ-3	МА	1 : 2	373	353	615	51,0	4,5	1,92
7	ТГМ-3	ЭА	1 : 1	373	368	593	33,4	4,9	1,21
8	ТГМ-3 **	МА	1 : 2	388	382	611	49,1	3,6	1,80
9	ТГМ-3	МА	1 : 2	413	399	613	64,7	4,7	2,66
10	ТГМ-3	МА+ММА	1 : 0,4 : 1,6	393	—	594	50,0	3,8	1,66
11	ТГМ-3	МА+ММА	1 : 0,4 : 1,6	413	—	632	59,8	4,0	2,69
12	ТГМ-3 ***	—	—	373	—	527	42,7	2,3	2,23
13	ТГМ-3	—	—	413	—	551	30,9	1,6	2,28
14	ТГМ-3	МА	1 : 2	373	349	487	41,2	2,2	2,77
15	ТГМ-3	МА	1 : 2	413	394	497	60,5	3,0	2,66
16	ТГМ-3	МА	1 : 3	373	363	495	50,0	2,4	3,09
17	ТГМ-3	МА	1 : 4	373	387	464	58,4	2,9	2,90
18	ТГМ-3	ВА	1 : 2	373	367	538	62,3	3,6	2,94
19	ТГМ-3	ВП	1 : 2	413	400	564	69,7	3,7	2,13
20	ТГМ-3	ЭТОЭА	1 : 2	373	307	533	18,6	6,1	0,64
21	ТГМ-4	—	—	393	—	539	43,2	3,3	1,90
22	ТГМ-4	МА	1 : 2	373	350	573	48,1	3,6	2,45
23	ТГМ-4	ВП	1 : 2	393	335	608	48,6	4,2	1,80

* Значения f_p , ϵ_p и E получены при комнатной температуре. При 423К эти величины существенно изменяются и для образцов композиций 15 и 19 равны соответственно 9,3; 4,5; 0,31 и 15,7; 8,0; 0,55.

** ТГМ-3 технический первой партии.

*** ТГМ-3 технический второй партии.

ными физико-механическими свойствами обладают и композиции на основе ДМДФП и ДМЭГ с использованием в качестве M_2 ЭТОЭА (композиции 3, 5). Очевидно, в этих композициях полиэтилоксиэтилакрилат, имеющий низкую T_c (213К), не способен компенсировать хрупкость густых сеток.

Композиции, близкие по строению к ВПС, образуются при использовании пар мономеров с заведомо сильно различающимися константами сополимеризации (например, ТГМ-3+ВП [8], ТГМ-3+ВА [4, с. 236] и с M_1 , образующими более эластичную сетку вследствие увеличения длины и гибкости цепей между узлами. В этом случае некоторые композиции обладают более высокими физико-механическими характеристиками (композиции 18, 19). Достаточно высокие термические и деформационно-прочностные свойства материалов получены и при полимеризации смесей ОЭА с МА (композиции 6, 8, 9, 14–17, 22). Хотя константы сополимеризации для указанных мономеров не были определены, следовало ожидать, что они не будут существенно различаться. Тем не менее, как видно из данных таблицы, свойства этих композиций подобны таковым для образцов на основе ОЭА с ВП или ВА. В этих материалах сочетаются высокая температура размягчения, определяемая структурой сетки, с хорошими физи-

ко-механическими характеристиками, вносимыми в композиции эластичным ПМА. Так, в ряду композиций на основе ТГМ-3 и МА, полученных в идентичных условиях, с увеличением содержания МА (композиции 14, 16 и 17) наблюдается заметный рост прочностных и деформационных характеристик. По всей вероятности, в данном случае правомочно высказанное в работе [9] положение о том, что структура композиций, в процессе образования которых на ранних стадиях превращения наблюдается гелобразование, определяется не только химической природой сомономеров, но и физическими условиями формирования композиций.

Как указано выше, значительное влияние на свойства материалов ока-

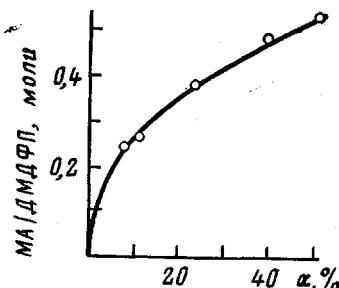


Рис. 1

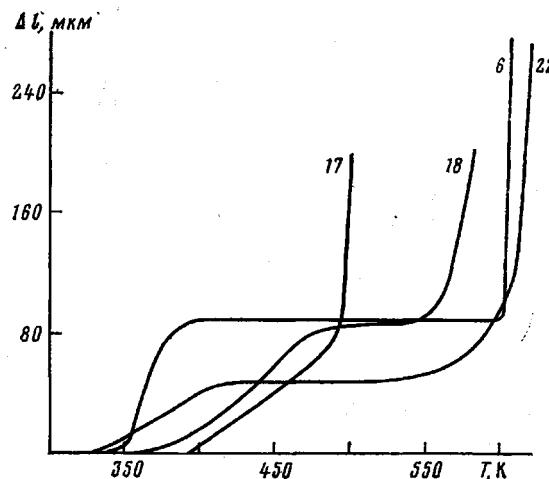


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость состава композиции от конверсии. Исходное мольное соотношение ДМДФП : МА = 1 : 2

Рис. 2. Типичные термомеханические кривые полимерных композиций ОЭА с монофункциональными мономерами, полученные методом пенетрации. Удельная нагрузка индентора 9,8 МПа. Цифры у кривых соответствуют номерам композиций в таблице

зывает режим прогревания. С увеличением предельной температуры прогревания деформационно-прочностные характеристики композиций существенно возрастают (композиции 8–11, 14, 15). Следует отметить, что у гомополимера ТГМ-3 с повышением температуры прогревания деформационно-прочностные свойства уменьшаются (композиции 12, 13).

Как следует из данных таблицы (композиции 5–9, 14–20, 22–23) и рис. 2, на термомеханических кривых для большинства композиций на основе ТГМ-3 и ТГМ-4 наблюдается два температурных перехода. В образцах на основе ТГМ-3 и МА первый переход происходит при $T_1 = -349$ – 399 К, второй переход – при $T_2 = 613$ К в образцах, синтезированных с использованием чистого ТГМ-3 (композиция 6) и технического ТГМ-3 первой партии (композиции 8, 9), и при $T_2 = 493$ К при использовании ТГМ-3 второй партии (композиции 14–16).

Следует отметить, что образцы, в которых имеется низкотемпературный переход, как правило, обладают улучшенными прочностными свойствами при комнатной температуре, и в частности, в этих образцах возрастают величины удлинения при разрыве. Системы, в которых подобный переход отсутствует, являются очень хрупкими со значениями $\varepsilon_p \leq 2\%$ (за исключением трехкомпонентных композиций 10, 11). Значение T_1 с увеличением максимальной температуры прогревания композиций существенно смещается в область более высоких температур (композиции 8, 9, 14, 15).

Некоторые заключения о молекулярной структуре и морфологии полимерных композиций на основе ТГМ-3 (второй партии) и МА были сделаны при изучении молекулярной подвижности цепей методом диэлектри-

ческой релаксации. С этой целью в диапазоне частот 0,1–100 кГц были изучены температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg} \delta$ как чистых полимерных компонентов, так и их композиций различного количественного состава.

На рис. 3 приведены соответствующие кривые, полученные при частоте 1 кГц. Для линейного ПМА ранее [10] были обнаружены две области диэлектрической релаксации: при 179 и 313 К. Низкотемпературный пик $\operatorname{tg} \delta$ приписан дипольно-групповой поляризации, обусловленной локальным движением сложноэфирной группы в боковой цепочке монозвена

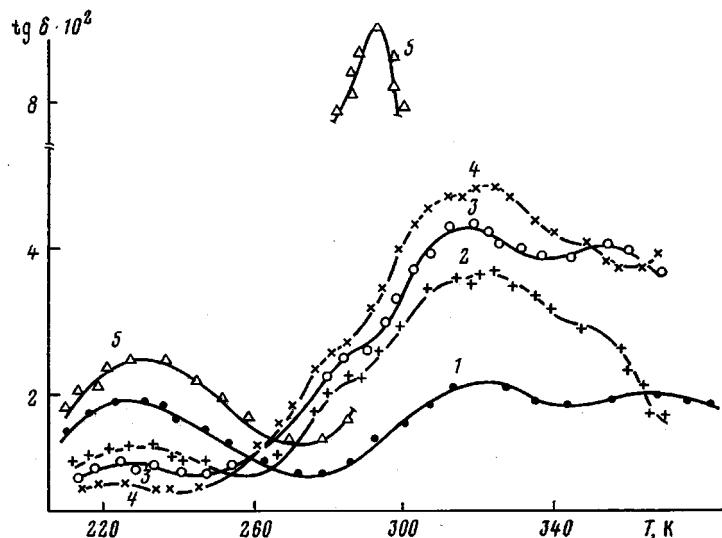


Рис. 3. Температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь: 1 – отверженный ТГМ-3; 2–4 – композиции ТГМ-3 – МА при мольном соотношении соответственно 1 : 2, 1 : 3 и 1 : 4; 5 – ПМА

(β -процесс). Высокотемпературный процесс связан с переходом полимера в высокоэластическое состояние (α -процесс).

Сетчатый полимер на основе ТГМ-3 обнаруживает три области релаксации дипольной поляризации, следовательно, три вида диэлектрически активной внутренцепенной подвижности (~173, ~370 и 440 К при 1 кГц, рис. 3). Процесс при 173 К, имеющий типичное для групповых форм поляризации значение энергии активации (46 кДж/моль), можно приписать наложению вкладов за счет подвижности этиленоксидных группировок и непрореагировавших при полимеризации концевых метакрилатных групп. Параметры релаксации поляризации (время релаксации τ , энергия активации U) при 360–370 К близки, хотя и несколько превышают такие для β -процесса в ПММА (энергия активации составляет 103 кДж/моль). Это дает основание считать, что происхождение данной области релаксации в обоих случаях одинаково, т. е. связано с локальной подвижностью сложноэфирных групп. Примыкающие к последним этиленоксидные группировки, которые можно рассматривать как поперечные мостики между молекулами ПММА, вносят дополнительную по сравнению с линейным ПММА заторможенность движения СОО-групп, и следствием этого являются более высокие, чем для ПММА, значения τ и U .

Была установлена независимость времен релаксации и энергии активации этого процесса в полимере ТГМ-3 от степенишивки, которую увеличивали в процессе выдержки образцов при высокой температуре. Это подтверждает отнесение рассмотренного выше явления к локальному виду движения и дипольно-групповому механизму поляризации.

Третий процесс в сетчатом полимере ТГМ-3 обнаруживается в области 440К. Характерной для этого процесса релаксации является зависимость температурно-частотных координат от тепловой предыстории образца: с увеличением температуры и продолжительности прогревания, т. е. с ростом степени поперечного спшивания диметакрилата область $\text{tg } \delta_{\max}$ смещается к высоким температурам. В связи с этим можно заключить, что данный процесс связан с движением крупных фрагментов пространственной молекулы, включающих узлы спшивки.

К настоящему времени установлено, что в смесях аморфных несовместимых полимеров, где молекулярная масса компонентов достаточно высока, т. е. находится за пределами «олигомерной области», компоненты сегрегированы и каждый из них проявляет присущие ему релаксационные переходы. Изменение τ и U компонентов в смешанной системе или появление дополнительной области дипольной релаксации свидетельствует о наличии молекулярных взаимодействий между компонентами, т. е. о большей или меньшей их совместимости и образовании переходных слоев. При исследовании многокомпонентных полимерных систем с помощью диэлектрической спектроскопии «указателем» совместимости макроцепей могут служить процессы дипольно-сегментальной релаксации, так как они в наибольшей степени зависят от взаимодействий межмолекулярного типа. Дипольно-групповые процессы обычно определяются молекулярными взаимодействиями в очень небольших объемах и слабо зависят от присутствия в объеме образца инородных макромолекул.

Дипольно-групповые процессы в спицом ТГМ-3 и в ПМА находятся в одной и той же области температур и имеют близкие величины энергии активации. Поэтому в композициях наблюдали наложение пиков $\text{tg } \delta_{\max}$ низкотемпературных процессов, причем оказалось, что величина $\text{tg } \delta_{\max}$ для композиций ниже, чем для каждого из компонентов в отдельности. Это можно объяснить тем, что при полимеризации смеси мономеров идет их частичная сополимеризация, в результате которой образуется статистический сополимер ТГМ-3 и МА. Сополимеризация способствует давлению области потерь при $\sim 173\text{K}$, так как дипольно-групповая релаксация такого сополимера смещается в другой температурно-частотный интервал.

При температурах 290–390К для исследуемого набора композиций можно наблюдать 2 или 3 не полностью разрешенных области дипольных потерь. При 313К, т. е. при температуре, соответствующей $\text{tg } \delta_{\max}$ чистого ПМА, для большинства композиций кривая $\text{tg } \delta - T$ имеет плечо, как правило, исчезающее после прогревания до 430–450К (рис. 3). Это свидетельствует о наличии в образцах 20–30% ПМА, пребывающего в сегрегированном состоянии, количество которого убывает после прогревания до указанных температур.

Пик $\text{tg } \delta$ при 350–370К имеет дублетный характер и его интенсивность увеличивается с ростом содержания в композиции МА. Можно предположить, что один из процессов, обусловливающих дублетную область $\text{tg } \delta_{\max}$, связан с дипольно-сегментальной поляризацией СОО-групп ПМА, совмещенного с молекулярной сеткой отверженного ТГМ-3. Кроме того, учитывая результаты исследования молекулярной подвижности сополимеров МА и ММА [11], можно утверждать, что в данную область потерь вносит вклад групповая поляризация СОО-групп в сополимерных фрагментах сетки, а также описанный выше дипольно-групповой процесс в отверженном ТГМ-3. Наличие диэлектрической релаксации в области 350–370К коррелирует с молекулярной подвижностью, проявляющейся в виде термомеханического перехода при температуре T_1 (таблица и рис. 2).

Самая высокотемпературная (440К) область $\text{tg } \delta_{\max}$ ТГМ-3 в композициях сдвигается к низким температурам по мере увеличения содержания МА в системе. Понижение температуры α -перехода (а следовательно, и T_c) полимера ТГМ-3 в композиции можно рассматривать как результат

образования взаимопроникающих переходных слоев сетки и линейного ПМА, т. е. как своего рода «пластифицирующее» действие ПМА.

Таким образом, согласно данным диэлектрической релаксации, структура полимерных композиций на основе ТГМ-З и МА представляет собой сетку статистического сополимера ТГМ-З с МА, топологически совмещенную с умеренным (20–30%) количеством линейного, сегрегированного ПМА. Совмещение компонентов системы может быть улучшено прогреванием образцов при высоких температурах, что, как указано ранее, положительным образом сказывается на термических и деформационно-прочностных свойствах стекол.

Совокупность приведенных данных показывает, что путем радикальной сополимеризации диметакрилатов с монофункциональными полярными мономерами могут быть синтезированы густосетчатые полимерные композиции типа ВПС, в которых сочетается пространственная сетка с линейным (или слабоспиртым) полимером.

В заключение авторы благодарят Б. А. Долгоплоска за внимание к работе и помочь при обсуждении результатов и В. А. Фролова за представление ОЭА и консультацию по их использованию.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бабаевский П. Г. Термопласти конструкционного назначения / Под ред. Тростянской Е. Б. М.: Химия, 1976, с. 151.
2. Belonovskaja G. P., Chernova J. D., Korotneva L. A., Andrianova L. S., Dolgoplosk B. A., Zakharov S. K., Sazanov Yu. N., Kalninsch K. K., Kaljuzhnaya L. M., Lebedeva M. F. Interpenetrating Polymer Networks Based on Diisocyanates and Polar Monomers.—Europ. Polymer J., 1976, v. 12, p. 817.
3. Sperling L. H. Interpenetrating Polymer Networks and Related Materials.—Macromol. Revs., 1977, v. 12, p. 141.
4. Берлин А. А., Кефели Т. Я., Королев Г. В. Полиэфиракрилаты. М.: Наука, 1967.
5. А. с. 327163 (СССР). Способ получения диметакрилатов или диакрилатов бисфенолов / Лукина Е. М.—Опубл. в Б. И., 1972, № 5.
6. Сивергин Ю. М., Миленская Н. Б., Шашкова В. Т., Берлин А. А. Синтез и кинетика полимеризации диэтиленгликольдиметакрилата и некоторые свойства его полимера.—Высокомолек. соед. А, 1969, т. 11, № 9, с. 1919.
7. Захаров С. К., Кувшинский Е. В. Автоматический прибор для определения температуры размягчения полимеров методом пенетрации.—Заводск. лаб., 1964, т. 30, № 11, с. 1399.
8. Коршак В. В., Зубакова Л. Б., Никифорова Л. Я. Сополимеризация N-винилпирролидона и N-винилтиопирролидона с триэтиленгликольдиметакрилатом.—Высокомолек. соед. Б, 1973, т. 15, № 6, с. 419.
9. Королев Г. В. Кинетика и механизм формирования полимерного тела при радикально-ионизированной трехмерной полимеризации.—В кн.: Доклады I Всесоюзной конференции по химии и физикохимии полимеризационноспособных олигомеров. Черноголовка, 1977, с. 144.
10. Михайлов Г. П., Краснер Л. В. Исследование температурной зависимости диэлектрических потерь полимеров гомологических рядов метилакрилата и винилацетата.—Высокомолек. соед. 1962, т. 4, № 7, с. 1071.
11. Михайлов Г. П., Борисова Т. И., Иванов Н. Н., Нигманходжаев А. С. Исследование диэлектрической релаксации сополимеров метилметакрилата с α -метилстиролом.—Высокомолек. соед. А, 1967, т. 9, № 1, с. 20.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
13.VI.1980

DENSE NETWORK POLYMER COMPOSITIONS ON THE BASIS OF DIMETHACRYLATES OF VARIOUS TYPE

Tchernova Zh. D., Glumova T. D., Lebedeva M. F.,
Krutchinina Ye. V., Krasner L. V., Andrianova L. S.,
Zakharov S. K., Borisova T. I., Belonovskaya G. P.

Summary

The dense network polymer compositions have been synthesized by radical polymerization of mixtures of various dimethacrylates with polar vinyl monomers. The thermal and strain-strength properties of products were studied. The structure of polymer compositions on the basis of dimethacrylate of triethylene glycol and methyl acrylate was studied by the dielectric relaxation method.