

УДК 541.64:539.3

**РЕЛАКСАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА СПИТОГО
ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА**

**Разинская И. Н., Бубнова Л. П., Галле Б. С.,
Самарин Е. Ф., Штаркман Б. П.**

На примере сополимеров метилметакрилата с диметакрилатэтиленгликолем и аллилметакрилатом оценено влияние химической природы сшивателя на релаксационные свойства сетчатого полимера. Одновременное использование диэлектрических и термомеханических измерений с оценкой плотности упаковки позволило выявить существенные различия в структуре сетчатого ПММА, спитого диметакрилатэтиленгликолем и аллилметакрилатом.

Наличие пространственной сетки существенно ограничивает молекулярную подвижность полимера и оказывает влияние на его релаксационные параметры [1]. Весьма важна связь между параметрами локальных и сегментальных движений и концентрацией химических узлов. Степень сшивания обычно варьируют за счет изменения количества сшивающего агента. С другой стороны, представляет интерес также оценить влияние химической природы сшивателя на релаксационные свойства полимера при одинаковой степени его сшивания.

Такое исследование проведено в данной работе на примере ПММА с использованием в качестве сшивателей двух соединений — диметакрилата этиленгликоля (ДМЭГ) и аллилметакрилата (АМА). В отличие от ДМЭГ, имеющего две одинаковые по активности метакрилатные группы, в АМА одна метакрилатная и одна аллильная двойные связи, причем вторая связь менее активна.

Исследовали сополимеры метилметакрилата (ММА) с ДМЭГ и АМА, образцы которых в виде пластин получали свободнорадикальной полимеризацией смеси мономеров при 293 К в присутствии 0,04 вес. % дициклогексилпероксидикарбоната. Для более полного исчерпания мономера в конце процесса температуру повышали до 398–403 К (в зависимости от содержания ДМЭГ и АМА) и выдерживали ее в течение 1 ч.

Степень сшивания сетчатой структуры характеризовали молекулярной массой участка макроцепи между узлами сшивки M_c , которую определяли по величине равновесного модуля высокоэластичности E_∞ по формуле $M_c = \frac{3\rho RT}{E_\infty}$, где ρ — плотность полимера при температуре T , R — газовая постоянная.

Кривые релаксации деформации сжатия изучали на цилиндрических образцах высотой 1 см и диаметром 1 см при постоянном напряжении 2 МПа и температуре выше T_c на 30°. Деформация при этом не превышала 10%. E_∞ определяли как предельное значение модуля высокоэластичности, изменение которого через 100–120 мин после приложения нагрузки не превышало ±5%, что соответствовало точности эксперимента. Было показано, что значения E_∞ практически совпадают с расчетными по уравнению Колърауша в тех случаях, когда экспериментальные кривые релаксации описываются этим уравнением. Так, значение E_∞ при 150° для систем, содержащих 2,5 и 11 мол. % ДМЭГ, равны соответственно при экспериментальном определении 8,5 и 88 МПа, а по уравнению Колърауша 8,4 и 82 МПа.

На рис. 1 крестиком отмечены значения M_c , определенные из значений равновесной степени набухания образцов в хлороформе по уравнению Флори [2]. Как видно, эти значения хорошо совпадают с кривой I .

Значение T_c определяли термомеханическим методом на автоматическом приборе конструкции Тейтельбаума [3].

Исследование релаксационных свойств проводили диэлектрическим методом на мосте типа TR-9701 в диапазоне частот 55–2·10⁵ Гц в области температур 293–453 К. Образцами для диэлектрических измерений служили диски диаметром 5 см толщиной не более 0,08 см с напыленными на них в вакууме алюминиевыми электродами.

На рис. 1 представлены зависимости T_c и M_c от мольного содержания ДМЭГ и АМА в сополимере. На том же рисунке приведены значения плотности образцов, измеренные методом гидростатического взвешивания в воде при 298 К.

Изменение величины M_c по мере увеличения содержания сомономеров в обоих случаях одинаково (рис. 1, кривая 1). Следовательно, на примере этих двух сомономеров — ДМЭГ и АМА можно оценить вклад химической природы спивающего агента в релаксационные свойства ПММА.

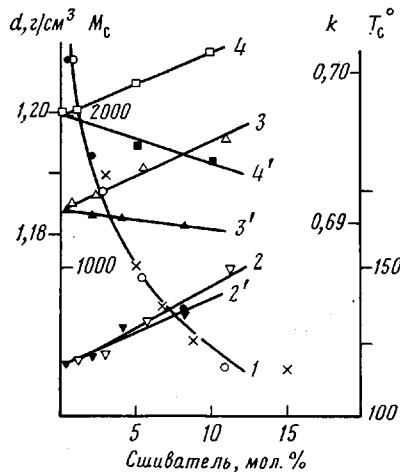


Рис. 1

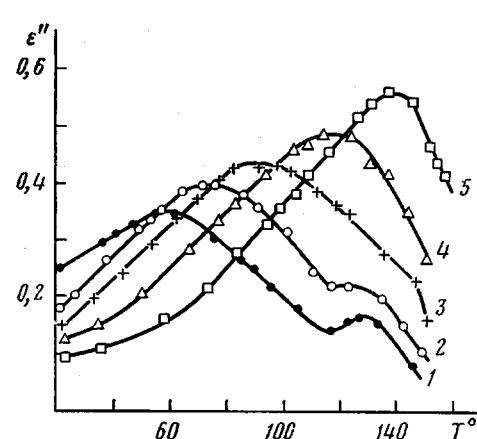


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость M_c (1), T_c (2, 2'), плотности (3, 3') и коэффициента упаковки k (4, 4') от содержания спивателя ДМЭГ (1-4) и АМА (1'-4') в их сополимерах с MMA

Рис. 2. Температурно-частотные зависимости ϵ'' для сополимера MMA с 2 моль % ДМЭГ при частотах 0,055 (1), 0,200 (2), 1,0 (3), 5 (4), 20 кГц (5)

Результаты изучения релаксационных характеристик представлены в виде температурно-частотных зависимостей фактора диэлектрических потерь ϵ'' (рис. 2) для сополимера MMA с 2 моль % ДМЭГ.

Две области диэлектрических потерь разрешаются при частотах ниже 1 кГц. В связи с этим на рис. 3 представлены температурные зависимости ϵ'' для образцов сополимеров разного состава при частоте 0,2 кГц. Температурные области α - и β -переходов в чистом ПММА соответствуют литературным [4].

Сополимеризация с ДМЭГ и АМА не вносит принципиальных изменений в характер диэлектрических потерь, что подтверждается общей для обоих сополимеров и ПММА зависимостью $\lg f_{\max}$ от $1/T$ (рис. 4). При этом значение энергии активации так называемого совмещенного $\alpha\beta$ -процесса (84,6 кДж/моль) соответствует чистому ПММА, согласно литературным данным [4].

Это позволяет сделать вывод об общей природе диэлектрической релаксации как в исходном, так и в спищтом ПММА за счет поляризации COO-диполей в результате внутримолекулярного движения боковых групп и кинетических участков цепей ПММА. Среднее время релаксации совмещенного $\alpha\beta$ -процесса не зависит от наличия и химической природы спивателя (рис. 4).

Однако детальный анализ данных рис. 3 позволяет отметить некоторые особенности релаксационных характеристик системы в зависимости от наличия и химической природы спивателя.

На рис. 5 представлены зависимости T_{\max} и ϵ''_{\max} от состава сополимеров отдельно для α - и β -потерь. Как видно, T_{\max} β -потерь сополимеров остается на уровне исходного ПММА и не зависит ни от степени спивания, ни от химической природы спивателя. Следовательно, локальная

подвижность боковых групп и фрагментов основной цепи полимера, которая определяет температурное положение дипольно-групповых потерь в ПММА, в изученных пределах не изменяется при его сшивании.

Остановимся подробнее на релаксационных характеристиках α -перехода. Обращает на себя внимание вырождение дипольно-сегментальной подвижности сетчатого ПММА при содержании в нем выше 5 мол. % сшивателя (рис. 3). Однако при этом измерение T_c термомеханическим методом возможно до более глубоких степеней сшивания (рис. 1). По-види-

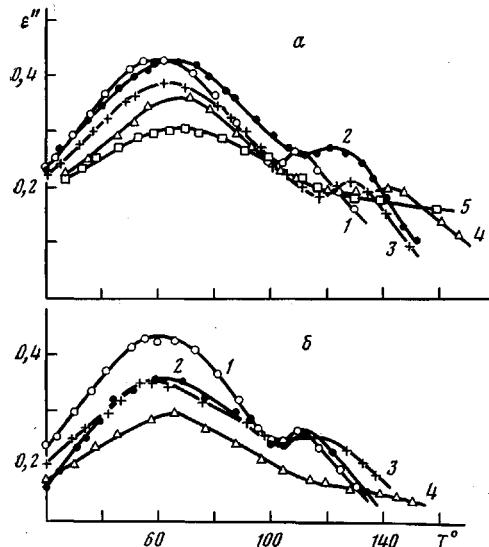


Рис. 3

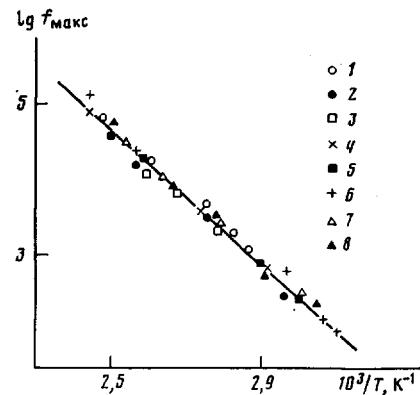


Рис. 4

Рис. 3. Температурные зависимости ϵ'' при частоте 0,2 кГц для ПММА и сополимеров с ДМЭГ (а) и АМА (б) при содержании сшивателей 0 (1), 1 (2), 2,1 (3), 5,3 (4), и 11 мол.-% (5) (а) и 0 (1), 2 (2), 4 (3) и 8,1 мол.-% (б)

Рис. 4. Зависимость $\lg f_{\max}$ от $1/T$ для ПММА (1) и его сополимеров с ДМЭГ (2–5) и АМА (6–8); [ДМЭГ]=1 (2), 2,1 (3), 5,3 (4), и 11 мол.% (5); [АМА]=2 (6), 4 (7) и 8,8 мол.-%

димому, величина T_c , измеренная термомеханическим методом, т. е. под действием механической нагрузки, определяется сдвигом друг относительно друга элементов структуры сетчатого полимера, а не просто усредненной гибкостью его цепей, которая фиксируется диэлектрическим методом [5]. Этот факт еще раз свидетельствует в пользу представлений о существовании сложной надмолекулярной организации химически спищего ПММА [6–8].

Сравним зависимости T_c (рис. 1) и T_{\max} (рис. 5) от концентрации обоих сшивателей. Они близки для обоих сополимеров в случае T_c , измеренной термомеханически: T_c практически в одинаковой степени линейно увеличивается по мере сшивания полимера.

Эти данные согласуются с термомеханическими измерениями T_c сополимеров MMA с ДМЭГ [9, 10]. Аналогичные результаты приведены в работе [11] для T_c , измеренной по методу Вика. Известно, что химическое сшивание ПММА многофункциональными метакриловыми эфирами способствует значительному (на 30–50°) повышению его T_c [12]. Этот факт нашел выражение в уравнении для T_c спищего полимера, предложенного в работе [13] и проверенном, в частности, на системах MMA – гликольдиметакрилаты. Диэлектрическое поведение их существенно отлично: если для сополимера с ДМЭГ T_{\max} линейно растет с ростом степени сшивания, то АМА не изменяет T_{\max} α -потерь ПММА. Это позволяет предположить, что деформирование изученных сополимеров при термомеханических измерениях осуществляется за счет прослоек, обединенных попарочными сшивками.

Увеличение жесткости цепи ПММА при введении в него ДМЭГ и практическое отсутствие этого эффекта в случае АМА на первый взгляд выглядит неожиданным, если учесть особенности химического строения ДМЭГ и АМА. Казалось бы, что более гибкая и длинная молекула ДМЭГ должна меньше ограничивать подвижность участков макрочепи при одинаковой степени сшивания по сравнению с АМА.

По-видимому, это кажущееся противоречие можно объяснить существенным различием в плотности упаковки сополимеров. На рис. 1 приведены значения плотности (кривые 3 и 3') и коэффициентов упаковки K

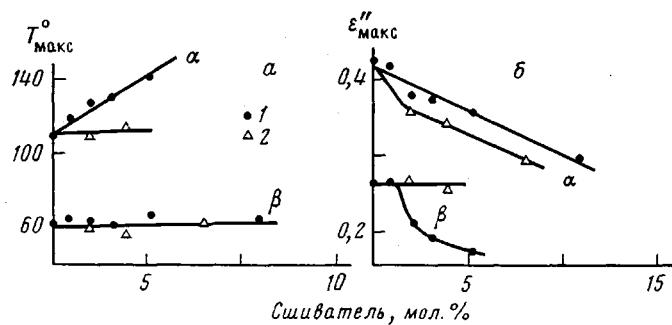


Рис. 5. Зависимость $T_{\text{макс}}$ (а) и $\epsilon''_{\text{макс}}$ (б) от содержания ДМЭГ (1) и АМА (2) для α - и β -переходов

сополимеров (кривые 4 и 4'), рассчитанных по методу Аскадского [14]. Как видно из рисунка, более гибкий ДМЭГ способствует уплотнению полимера, а более жесткий АМА — его разрыхлению.

Проанализируем значение $\epsilon''_{\text{макс}}$ отдельно для α - и β -переходов. Как видно (рис. 5), зависимости $\epsilon''_{\text{макс}}$ от состава для обоих сополимеров существенно различны для α - и β -процессов. Если для α -перехода характерно уменьшение $\epsilon''_{\text{макс}}$ по мере роста количества сшивателей обоих типов, причем для АМА это снижение более резкое, чем в случае с ДМЭГ, то при β -переходе последний снижает $\epsilon''_{\text{макс}}$, а АМА его не изменяет.

Известно [5], что фактор потерь связан как с числом полярных групп n , так и с эффективным дипольным моментом $\mu_{\text{эфф}}$ ($\epsilon''_{\text{макс}} \approx n\mu_{\text{эфф}}^2$). Число полярных групп в ДМЭГ больше, чем в АМА. В связи с этим большая величина $\epsilon''_{\text{макс}}$ для сополимеров с ДМЭГ может быть связана именно с этим. Общее для обоих сополимеров уменьшение фактора потерь в случае α -процесса означает в обоих случаях уменьшение $\mu_{\text{эфф}}$.

Если учесть [5], что $\mu_{\text{эфф}}^2 = g\mu_{\text{д}}^2$ ($\mu_{\text{д}}$ — дипольный момент изолированного монозвена, g — корреляционный фактор, связанный со структурой ближнего порядка и характером межмолекулярного взаимодействия) и принять в нашем случае равенство $\mu_{\text{д}}$ для обоих сополимеров (что вполне допустимо, если исходить из близости химического строения сополимеров), то следует предположить уменьшение фактора корреляции по мере сшивания ПММА.

В случае β -перехода для сополимеров MMA с АМА фактор потерь остается на уровне исходного ПММА, т. е. в этом случае сшивка не оказывает заметного влияния на групповую подвижность в системе. Иначе обстоит дело с ДМЭГ. Уменьшение $\epsilon''_{\text{макс}}$ при этом свидетельствует о заметном изменении межмолекулярных взаимодействий в сополимере, которое сказывается на локальной подвижности боковых групп и фрагментов основной цепи полимера. По-видимому, причина этого — в более плотной упаковке сополимеров MMA с ДМЭГ по сравнению с АМА.

Таким образом, изучение релаксационных свойств сетчатых ПММА показало, что природа диэлектрической релаксации аналогична линейным полимерам, и в основе ее лежит поляризация СОО-диполей в резуль-

тате внутримолекулярного движения боковых групп и кинетических участков цепей полимера.

Однако метод диэлектрической релаксации позволил установить существенные различия в структуре сетчатого ПММА при одинаковой степени его спшивания в зависимости от химической природы спивателя. Показано, что использование в качестве спивателя более длинной и гибкой молекулы (ДМЭГ) может увеличивать общую жесткость цепи полимера за счет увеличения плотности его упаковки.

Введение спивки в ПММА приводит к уменьшению корреляционного фактора, связанного со структурой ближнего порядка и межмолекулярным взаимодействием в полимере. Сопоставлением диэлектрических и термомеханических измерений выявлена неравномерность распределения спивок в полимере, что является еще одним доказательством в пользу представлений о сложной надмолекулярной организации химически спитого ПММА.

Предложенный в работе подход одновременного применения диэлектрических и термомеханических измерений с оценкой плотности упаковки сетчатых полимеров может быть использован для детального изучения структурных особенностей других сетчатых систем, что весьма важно для направленного изменения свойств спитых полимерных систем.

ЛИТЕРАТУРА

1. Иржак В. И., Розенберг Б. А., Ениколопян Н. С. Сетчатые полимеры. М.: Наука, 1979. 248 с.
2. Flory P. J. Chem. Phys., 1950, v. 18, № 1, p. 108.
3. Тейтельбаум Б. Я. Термомеханический анализ полимеров. М.: Наука, 1979. 236 с.
4. Михайлова Г. П., Борисова Т. И. Ж. техн. физики, 1958, т. 28, № 1, с. 132, 137.
5. Сажин Б. И. Электрические свойства полимеров. Л.: Химия, 1977. 199 с.
6. Скоробогатова А. Е., Аржаков С. А., Бакеев Н. Ф., Кабанов В. А. Докл. АН СССР, 1973, т. 211, № 1, с. 151.
7. Белоконь З. С., Скоробогатова А. Е., Грибкова Н. Я., Аржаков С. А., Бакеев Н. Ф., Козлов П. В., Кабанов В. А. Докл. АН СССР, 1974, т. 214, № 5, с. 1069.
8. Пичугина С. В., Разинская И. Н., Слуцкер А. И. Высокомолек. соед. Б, 1978, т. 20, № 2, с. 171.
9. Штаркман Б. П., Авербах Н. Ю., Монич И. М., Аржаков С. А. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 3, с. 545.
10. Захаров С. К., Медведева Л. И., Арбузова И. А., Кувшинский Е. В. Высокомолек. соед., 1965, т. 7, № 9, с. 1554.
11. Белоконь З. С., Скоробогатова А. Е., Грибкова Н. Я., Аржаков С. А., Бакеев Н. Ф., Козлов П. В., Кабанов В. А. Высокомолек. соед., А, 1976, т. 18, № 12, с. 2772.
12. Пат. 152753 (ЧССР), 1974.
13. Martin G. C., Mehta R. K., Lott S. E. Polymer Preprints, 1981, v. 22, № 2, p. 319.
14. Аскадский А. А. Деформация полимеров. М.: Химия, 1973, с. 39.

Поступила в редакцию
12.XII.1982

RELAXATIONAL PROPERTIES OF CROSSLINKED POLYMETHYL METHACRYLATE

Razinskaya I. N., Bubnova L. P., Galle B. S.,
Samarin Ye. F., Shtarkman B. P.

Summary

The influence of chemical nature of crosslinking agent on relaxational properties of the network polymer has been evaluated for copolymers of methyl methacrylate with dimethacrylate ethylene glycol and allyl methacrylate. Simultaneous using of dielectric and thermomechanical measurings with estimation of the packing density permitted to elucidate essential differences in the structure of network PMMA crosslinked by these two crosslinking agents.