

УДК 541.64:539.3

**ДЕФОРМАЦИОННО-ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА
СШИТЫХ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ
СТЕКОЛ НА ОСНОВЕ ФОРПОЛИМЕРА МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА**

**Сорокин А. И., Чернавин В. А., Скоробогатова А. Е.,
Нануева Т. В., Аржаков С. А.**

Изучены деформационно-прочностные свойства сшитых ПММА-органических стекол, полученных сополимеризацией форполимера MMA и диметакрилатов моно- и триэтиленгликоля. Показано, что при определенных условиях образуется термодинамически несовместимая двухфазная система, состоящая из ПММА и сплошной полимерной матрицы. Это приводит к увеличению деформационно-прочностных свойств стекол по сравнению со стеклами на основе мономера MMA.

Известно, что при полимеризации растворов полимеров в мономерах на определенных глубинах превращения происходит выделение растворенного полимера в виде отдельной фазы [1]. Особый интерес представляют композиции, в которых непрерывной матрицей является трехмерная сетка. Свойства такой системы будут зависеть от свойств самой сетки, ее густоты, свойств дисперсной фазы и других факторов [2], что дает возможность получать полимеры с новым комплексом физико-механических свойств из традиционных мономеров. Физико-механические свойства ПММА органических стекол изучены в основном для сополимеров, полученных полимеризацией мономеров [3, 4]. Данные по свойствам сшитого ПММА, полученного с использованием форполимера MMA, в литературе представлены весьма незначительно [5, 6]. Поэтому представляло интерес изучить деформационно-прочностные характеристики сетчатых ПММА-стекол, полученных на основе форполимера MMA, в зависимости от концентрации сшивющего агента и длины его молекулярной цепочки.

Исследовали продукты сополимеризации форполимера MMA с диметакриловыми эфирами этиленгликоля (ДМЭГ) и триэтиленгликоля (промышленная марка ТГМ-3), концентрация которых изменялась от 0,5 до 11,0 мол.%. Форполимер MMA получали¹ полимеризацией в массе до конверсии мономера 20% при 140° в присутствии инициатора трет-бутилпербензоата в количестве 0,05 вес.ч. и регулятора лаурилмеркаптана в количестве 0,012 вес.ч. M_n форполимера составляла $1,8 \cdot 10^5$.

Сополимеры получали в формах из силикатного стекла в присутствии инициатора – дциклогексилпероксидикарбоната в количестве 0,6 вес. ч. для стекол толщиной 4 мм. Для сравнения в аналогичных условиях были получены сополимеры на основе мономера MMA.

Образцы для испытаний готовили механической обработкой. Ударную вязкость определяли по ГОСТ 4647 80 на образцах типа 2 без надреза. Кривые растяжения снимали на приборе типа динамометра Поляни на образцах в виде двусторонних лопаток с длиной рабочей части 39 мм и поперечным сечением 2×2 мм при скорости деформирования 0,2 с⁻¹. Динамические механические свойства полимеров определяли методом обратных крутильных колебаний [7] на частоте 1 Гц со скоростью нагревания 40 град/ч. Коэффициент пропускания τ определяли по ГОСТ 15875 80. Степень сшивания характеризовали среднечисленной MM активной цепи M_c , определенной методом набухания по Флори в ацетоне при 20° [8].

На рис. 1 приведена зависимость коэффициента пропускания от концентрации бифункционального соединения. Видно, что для органических стекол, полученных с использованием мономера MMA, величина τ остается неизменной во всем исследованном интервале концентрации сшивателей.

¹ Форполимер MMA был получен Т. И. Радбиль.

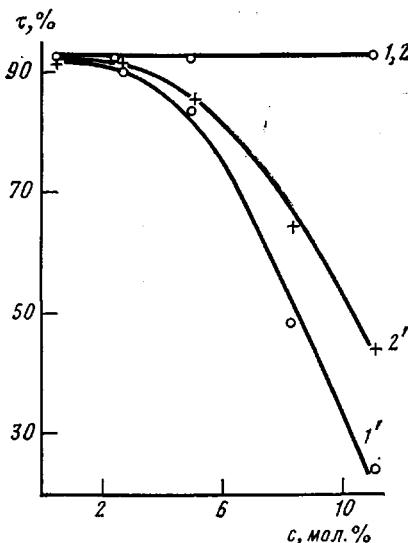


Рис. 1. Зависимость коэффициента пропускания сополимеров MMA с ДМЭГ (1), ТГМ-3 (2) и сополимеров форполимера MMA с ДМЭГ (1') и ТГМ-3 (2') от концентрации бифункционального соединения

Иную картину наблюдали для сополимеров, когда в качестве одного из сомономеров использовали форполимер MMA. Начиная с концентрации сшивателя 2,5 мол. % для сополимеров с ДМЭГ и 5,0 мол. % с ТГМ-3 происходит снижение коэффициента пропускания τ , причем для стекол, при получении которых использовали сшиватель с более длинной молекулярной цепочкой (ТГМ-3), изменение τ происходит в значительно меньшей степени. Резкое изменение коэффициента пропускания связано с появлением мутности в образцах, которая равномерно распределена по всему объему и возрастает с увеличением концентрации сшивателя. Появление мутности и ее увеличение с повышением температуры свидетельствуют о неполной термодинамической совместимости и неравновесности полученных полимерных композиций, их двухфазности. Непрерывной матрицей здесь является образующаяся в ходе сополимеризации трехмерная сетка, несовместимая с растворенным в исходной смеси мономером ПММА, что и приводит к выделению последнего в виде отдельной дисперсной фазы. Увеличение длины молекулярной цепочки сшивателя (рис. 1, кривая 2') приводит к большей совместимости непрерывной и дисперсной фаз и увеличению коэффициента пропускания.

На рис. 2 приведены кривые температурной зависимости тангенса угла механических потерь $\tan \delta$ для сополимеров, содержащих 5,0 и 11,0 мол. % ДМЭГ, а также для линейного ПММА, полученного полимеризацией в массе форполимера MMA.

На всех кривых обнаружено два пика механических потерь. Первый пик при $\sim 40^\circ$ связан с размораживанием подвижности боковых групп в ПММА (β -переход) [7] и не зависит от концентрации сивающего агента. Второй пик механических потерь связан с размораживанием сегментальной подвижности (α -переход) и смещается в область более высоких температур с увеличением содержания сшивателя в сополимерах. Однако из сравнения кривых для сополимеров на основе мономера MMA и сополимеров на основе форполимера MMA видно, что α -пик для органических стекол на основе форполимера MMA (кривые 2, 3) занимает, с одной стороны, промежуточное положение между α -пиком линейного ПММА (кривая 1) и α -пиком сшитых стекол на основе мономера MMA (кривые 4, 5). Это свидетельствует о частичной совместимости сополимеров, полученных сополимеризацией форполимера MMA с 5,0 и 11,0 мол. % ДМЭГ. С другой стороны, как это видно из рисунка, на кривых 2 и 3 в области α -перехода можно выделить два релаксационных участка. На кривой 2 это проявляется в виде излома при 140° , а на кривой 3 — в виде более четко выраженного плеча. Это может свидетельствовать о двухфазности изучаемых систем, причем несовместимость фаз возрастает с увеличением содержания сивающего агента. Процесс релаксации на участке I кривых 2 и 3, веро-

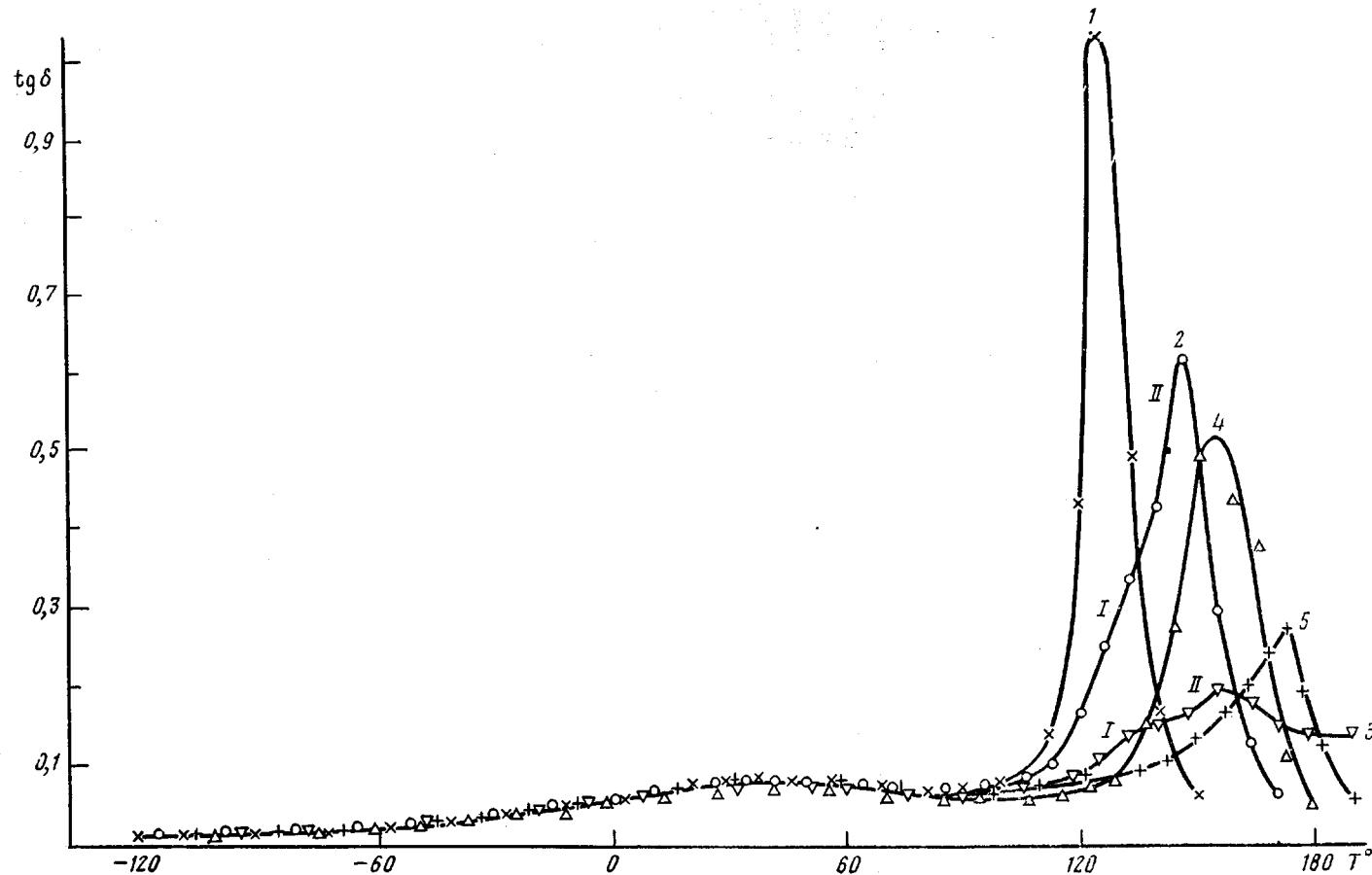


Рис. 2. Температурная зависимость тангенса угла механических потерь для сополимеров MMA и форполимера MMA с ДМЭГ: 1 – ПММА, полученный из форполимера MMA; 2, 3 – сополимеры на основе форполимера MMA, содержащего 5,0 и 11,0 мол.% ДМЭГ; 4, 5 – сополимеры на основе MMA, содержащие 5,0 и 11,0 мол.% ДМЭГ

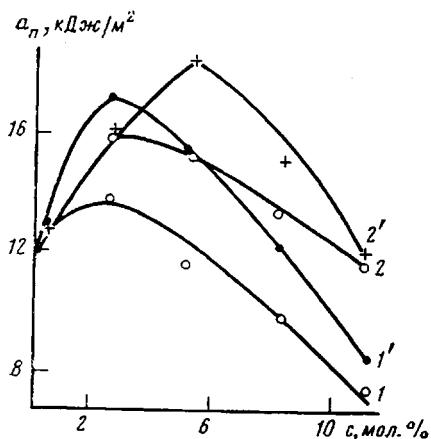


Рис. 3

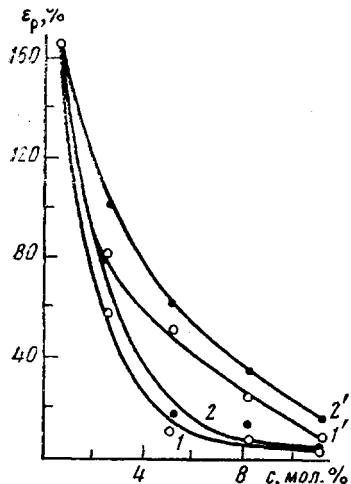


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость ударной вязкости сополимеров MMA с ДМЭГ (1), ТГМ-3 (2) и сополимеров форполимера MMA с ДМЭГ (1') и ТГМ-3 (2') от концентрации сшивющего агента

Рис. 4. Зависимость относительного удлинения сополимеров при разрыве от концентрации сшивющего агента при температуре испытания 100°: сополимеры MMA с ДМЭГ (1) и ТГМ-3 (2), сополимеры форполимера MMA с ДМЭГ (1') и ТГМ-3 (2')

Рис. 5. Зависимость прочности при растяжении сополимера MMA с ДМЭГ (1) и сополимера форполимера MMA с ДМЭГ (2), содержащих 11,0 мол. % ДМЭГ, от температуры испытания

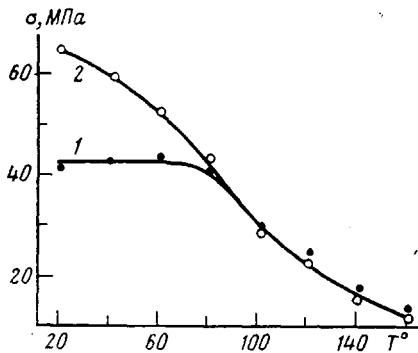


Рис. 5

ятно, связан с размораживанием сегментальной подвижности линейного ПММА, а на участке II – с размораживанием сегментальной подвижности трехмерной матрицы.

Таким образом, результаты динамических механических испытаний также свидетельствуют о том, что в процессе сополимеризации форполимера MMA с сшивателями типа ДМЭГ образуются несовместимые двухфазные системы в отличие от сополимеров, полученных с использованием мономера MMA.

Известно, что некоторые механические свойства полимерных смесей резко изменяются при переходе от однофазных к двухфазным системам, т. е. в момент расслаивания смеси [2].

На рис. 3 приведена зависимость ударной вязкости a_p спичтовых органических стекол от концентрации сшивющего агента. Из рисунка следует, что как для сополимеров на основе мономера MMA, так и для сополимеров, полученных из форполимера MMA, кривые проходят через максимум. Наличие максимума можно связать с образованием трехмерной сетки. Подобная картина наблюдалась ранее в работе [2] при изучении равновесного модуля упругости несовместимых полиакрилатов в зависимости от густоты сетки. При малых концентрациях сшивателя образование поперечных химических связей приводит к некоторому упрочнению структуры, вследствие чего повышается ударная вязкость по сравнению с линейным ПММА. Дальнейшее увеличение концентрации сшивющего агента приводит к увеличению густоты сетки (M_c изменяется от 1210 при содержании ДМЭГ

0,5 мол.% до 50 при концентрации сшивателя 11,0 мол.%), уменьшению подвижности системы, увеличению ее хрупкости и, как следствие, к уменьшению ударной вязкости. Однако хорошо видно, что значения ударной вязкости органических стекол на основе форполимера ММА значительно выше ударной вязкости сополимеров на основе мономера ММА. Максимальное значение ударной вязкости наблюдается при концентрациях сшивателей 2,5 (для ДМЭГ) и 5,0 мол.% (для ТГМ-3), т. е. при таком содержании, когда проявляются мутность в образцах (рис. 1) и образуется двухфазная система. Увеличение длины молекулярной цепочки сшивателя не изменяет основной характер полученной закономерности, но несколько увеличивает соответствующие значения ударной вязкости, что обусловлено большей гибкостью сшитой полимерной матрицы.

Изученные нами деформационно-прочностные свойства органических стекол обоих типов в широком температурном интервале свидетельствуют о большей деформационной способности сополимеров на основе форполимера ММА при температурах выше температуры размягчения линейного низкомолекулярного ПММА. Так, на рис. 4 приведена зависимость относительного удлинения при разрыве сополимеров при 100° от концентрации ДМЭГ и ТГМ-3. Видно, что при небольших концентрациях бифункционального соединения (до 2,0 мол.%) деформационная способность обоих типов сополимеров одинакова, однако при большем содержании сивающего агента относительное удлинение стекол, полученных сополимеризацией форполимера ММА, выше соответствующих значений для органических стекол на основе мономеров. Можно видеть, что максимальное различие наблюдается при концентрации ДМЭГ и ТГМ-3 2,5–5,0 мол.% соответственно. Дальнейшее увеличение содержания сшивателя в сополимерах приводит к снижению разницы в деформационной способности стекол, и поэтому свойства такой системы в основном будут определяться только свойствами трехмерной матрицы.

На рис. 5 приведена зависимость прочности при разрыве от температуры испытания сополимера ММА с 11,0 мол.% ДМЭГ и сополимера форполимера ММА с 11,0 мол.% ДМЭГ. Видно, что прочность сополимера на основе форполимера ММА выше соответствующих значений прочности органического стекла, полученного сополимеризацией мономеров, в области хрупкого разрушения, т. е. при температурах до 80°. Такое поведение обусловлено, вероятно, большей деформационной способностью этого полимера, что приводит к возможности более равномерного перераспределения напряжений в образце и в конечном итоге к возрастанию прочности [9].

Таким образом, изучение сшитых органических стекол, полученных сополимеризацией форполимера ММА и сивающих агентов ДМЭГ и ТГМ-3, показывает, что при концентрациях сшивателя 2,5–5,0 мол.% появляется мутность в образцах, связанная с образованием несовместимой двухфазной системы, одной из фаз которой является линейный низкомолекулярный ПММА, а другой — образующаяся в ходе сополимеризации трехмерная сетка. Наличие двухфазности приводит к увеличению деформационно-прочностных свойств сополимеров по сравнению с органическим стеклом, полученным на основе мономера ММА.

ЛИТЕРАТУРА

1. Липатова Т. Э., Мышко В. И. Физическая химия полимерных композиций. Киев: Наук. думка, 1974, с. 90.
2. Мышко В. И., Липатова Т. Э., Шереметова Н. В. В кн.: Поверхностные явления в полимерах. Киев: Наук. думка, 1976, с. 66.
3. Злотников М. С., Арбузова И. А., Кувшинский Е. В. Механика полимеров, 1973, № 3, с. 554.
4. Kodama T., Ide F. Кобунси Караку, 1970, т. 27, № 297, с. 65.
5. Воронкова И. А., Радбиль Т. И., Лукина Е. М., Михалев Н. А., Штаркман Б. П. А. с. 560891 (СССР). — Опубл. в Б. И., 1977, № 24, с. 89.
6. Repis J., Kalab V. А. с. 152753 (ЧССР). — Опубл. в РЖХим, 1975, 19C241П.
7. Перепечко И. И. Акустические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1973, с. 52.

8. Сайд-Галиев Э. И. В кн.: Химия и технология высокомолекулярных соединений. М.: ВИНИТИ, 1973, т. 4, с. 107.
9. Иржак В. И., Розенберг Б. А., Ениколопян Н. С. Сетчатые полимеры (синтез, структура, свойства). М.: Наука, 1979, с. 218.

Поступила в редакцию
18.VII.1984

STRAIN-STRENGTH PROPERTIES OF CROSSLINKED POLYMETHYL
METHACRYLATE ORGANIC GLASSES ON THE BASIS
OF METHYL METHACRYLATE PREPOLYMER

Sorokin A. I., Chernavin V. A., Skorobogatova A. Ye.,
Nanueva T. V., Arzhakov S. A.

S u m m a r y

The strain-strength properties of crosslinked PMMA organic glasses obtained by copolymerization of MMA prepolymer and mono- and triethylene glycol dimethacrylates have been studied. At definite conditions the thermodynamically incompatible two-phase system is shown to be formed consisting of PMMA and crosslinked polymer matrix. As a result the strain-strength properties of glasses are enhanced comparing with glasses on the basis of MMA.