

УДК 541.64:547.39

ВЛИЯНИЕ МАЛЫХ ДОБАВОК МЕТАКРИЛОВЫХ ОЛИГОМЕРОВ НА СВОЙСТВА ПОЛИМЕТАКРИЛАТОВ

**Мясникова Л. И., Емельянов Д. Н., Иржак В. И.,
Панова Г. Д., Богданова Л. М.**

Изучено влияние добавок метакриловых олигомеров и способа формирования композиций на реологические свойства полимер-олигомерных систем. Установлена экстремальная зависимость вязкости систем, полученных полимеризацией соответствующих мономеров в присутствии олигомеров, от содержания добавок. Приведены данные, свидетельствующие о неравновесном характере образующихся полимер-олигомерных композиций.

В ряде случаев добавки низкомолекулярных веществ приводят к аномальному повышению механических и реологических параметров полимерных композиций [1, 2]. Такое изменение физико-механических свойств иногда называют антипластификацией. Существует предположение, что антипластификация обусловлена действием нескольких факторов. Ее объясняют уменьшением свободного объема полимера за счет более плотной упаковки структурных элементов, получивших некоторую подвижность при введении добавки, либо усилением взаимодействия между полярными группами макромолекул при введении модификатора [1]. Антипластификация, сопровождающаяся увеличением вязкостных и прочностных характеристик композиций, обнаружена и при введении олигомеров в полимеры [2–4]. Механизм этого явления неясен, поэтому исследование полимерных систем с такими добавками представляет большой интерес. Олигомер занимает промежуточное положение в ряду последовательности: полимер – олигомер – мономер. Пределами олигомера по ММ является мономер или его гидрированный аналог (число повторяющихся звеньев – 1) с одной стороны и низкомолекулярный полимер с ММ, близкой к величине сегмента, с другой. Если полимер и олигомер имеют одинаковые повторяющиеся звенья, то такая система подобна смеси фракций полимера, отличающихся по ММ.

Цель настоящей работы – исследование влияния добавок метакриловых олигомеров на комплекс физико-механических свойств полиалкилметакрилатов разных степеней полимеризации (~ 1000) того же молекулярного строения.

Объектами исследования служили композиции на основе смесей полимеров и олигомеров метил- (ММА), этил- (ЭМА) и бутилметакрилата (БМА). Олигомеры ОММА, ОЭМА, ОБМА получали по методике [5]. Композиции готовили разными способами. Наиболее подробно изучены системы, полученные полимеризацией мономера в присутствии соответствующего количества (своего) олигомера, перекиси бензоила (ПБ) и лаурилмеркаптана (ЛМК) (способ I получения образцов). Оптимальные условия синтеза полиалкилметакрилатов с заданной ММ в присутствии олигомера были найдены с помощью метода математического планирования многофакторного эксперимента [6]. В табл. 1 приведены условия синтеза полимер-олигомерных образцов. Кроме того, полиалкилметакрилаты с разным содержанием олигомера получали смешением исходных компонентов в расплаве на пластографе Брабендера при 200° (способ II). Для этого соответствующие навески полимера и олигомера помещали в разогретую камеру пластографа и перемешивали при скорости вращения кулачков 40 об/мин в течение 10 мин. Полимер, содержащий определенное количество олигомера, получали также через раствор (способ III). Для этого готовили 20%-ные растворы полимера и олигомера в ацетоне. После полного растворения компонентов растворы в заданных количествах сливали, тщательно перемешивали, растворитель выпаривали. Затем образцы сушили до постоянного веса в вакууме при 40°.

Таблица 1

Условия синтеза полимер-олигомерных образцов со средней степенью полимеризации ~1000

[ОММА], %	[ЛМК], %	[ПВ], %	$M \cdot 10^5$	[ОЭМА], %	[ЛМК], %	[ПВ], %	$M \cdot 10^5$	[ОБМА], %	[ЛМК], %	[ПВ], %	$M \cdot 10^5$
ПММА — ОММА				ПЭМА — ОЭМА				ПВМА — ОБМА			
0	0,6	1,6	1,1	0	1,0	1,9	1,1	0	0,3	1,0	1,4
1,5	0,5	1,5	1,5	2,5	0,95	1,8	1,3	2,5	0,25	0,85	1,3
2,5	0,4	1,4	1,2	3,5	0,9	1,8	1,14	5,0	0,25	1,13	1,5
3,5	0,4	1,2	1,0	5,0	0,85	1,75	1,16	10,0	0,25	0,96	1,4
5,0	0,4	1,1	1,1	10,0	0,75	1,65	1,29	15,0	0,25	0,8	1,4
7,5	0,4	1,1	0,96	15,0	0,7	1,65	1,22	20,0	0,25	0,63	1,6
10,0	0,4	1,0	0,9	20,0	0,6	1,65	1,2	25,0	0,25	0,46	1,4
15,0	0,4	1,0	0,8	25,0	0,5	1,65	1,24	—	—	—	—

Таблица 2

Влияние содержания олигомера на температуру текучести T_t и величину K_t^* полиалкилметакрилатов

[Олигомер], вес. %	T_t°	K_t	T_t°	K_t	T_t°	K_t
	ПММА — ОММА		ПЭМА — ОЭМА		ПВМА — ОБМА	
0	170	2,1	145	1,5	90	1,4
2,5	180	3,2	150	1,2	100	1,4
3,5	—	—	150	1,3	—	—
5,0	185	3,3	155	1,6	100	3,9
10,0	180	2,6	155	1,2	90	2,5
15,0	180	2,5	150	1,2	90	3,4
20,0	175	1,9	145	1,2	90	1,4
25,0	170	1,8	145	1,1	90	1,1

* Величина K_t для расплавов ПММА определена при 200°, ПЭМА при 180° и ПВМА при 120°.

Величину ММ полимеров определяли вискозиметрически и рассчитывали по характеристической вязкости в соответствии с работой [7]. Температуры стеклования T_c и текучести T_t образцов определяли методами порошковой термомеханики (ПТМ) [8] и ДТА [9]. Значения термомеханических характеристик полимер-олигомерных образцов, найденные методами ПТМ и ДТА, хорошо согласуются между собой. Вязкость расплавов образцов определяли на модифицированном капиллярном вискозиметре с капилляром длиной 35 и диаметром 1,5 мм [10]. Такой размер капилляра позволил не учитывать входовой эффект.

При оценке свойств полимерных систем, полученных полимеризацией (способ I) оказалось, что T_c и T_t систем изменяются незначительно в зависимости от содержания в них олигомера. Так, при введении в полимер до 25% олигомера значения T_c практически не изменяются (колеблются в пределах ошибки определения этого параметра, т. е. ~5–7%) и составляют для систем на основе ПММА ~100°, ПЭМА ~63°, ПВМА ~20°. T_t образцов зависит от доли олигомера в полимере (табл. 2) и при определенных содержаниях олигомера максимальна. Доля олигомера в полимере при максимальных значениях T_t систем составляет ~2,5–5,0%.

Для оценки влияния олигомера на текучесть полиалкилметакрилатов необходимо было исследовать реологические свойства расплавов их смесей. Исходными данными для определения зависимости вязкости расплавов полимера от содержания в нем олигомера служили вязкостные кривые, полученные при разных температурах. На рис. 1 в качестве примера приведены кривые зависимости вязкости η от напряжения сдвига τ для расплавов систем ПВМА — ОБМА. Следует отметить, что для всех систем в изученном диапазоне τ характерно как ньютоновское (до $\tau \sim 8 \cdot 10^3$ Па), так и аномально вязкое течение, выражющееся в снижении η расплавов при увеличении τ . Наиболее ярко аномалия вязкости выражена для си-

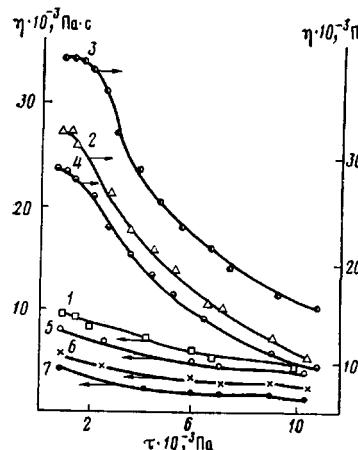


Рис. 1

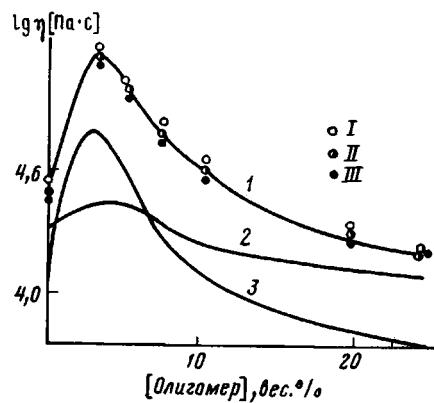


Рис. 2

Рис. 1. Влияние содержание ОБМА на зависимость вязкости η расплава ПБМА от напряжения сдвига τ при 120° . [ОБМА] ($M \sim 900$) = 0 (1), 1 (2), 2,5 (3), 5 (4), 15 (5), 20 (6) и 25 вес. % (7)

Рис. 2. Зависимость вязкости η (при $\tau \sim 1 \cdot 10^3$ Па) расплавов ПММА (1), ПЭМА (2), ПБМА (3) от содержания олигомеров ММА, ЭМА, БМА ($M \sim 500, 700, 900$ соответственно) при 210° (1), 170° (2) и 120° (3). Кратность пропускания расплавов ПММА через капилляр вискозиметра 1 (I), 2 (II), 3 (III)

стем, содержащих 2–5% олигомера. Вязкость как ПБМА, так и систем, содержащих $>5\%$ ОБМА, в меньшей степени зависит от τ . Результаты, приведенные на рис. 1, свидетельствуют о том, что введение олигомера в полимер вызывает изменение вязкости расплава и интенсивность ее снижения с ростом напряжения сдвига, но не меняет характера кривых течения. Подобные вязкостные кривые получены и для систем ПММА – ОММА и ПЭМА – ОЭМА.

Важной характеристикой, оценивающей аномалию вязкости расплавов полимеров, является интенсивность снижения вязкости при увеличении напряжения сдвига, которую оценивали по величине коэффициента K_τ , равного отношению вязкости расплава, определенной при разных τ : $K_\tau = \eta_1 / \eta_2$, где η_1 определена при $\tau_1 = 1 \cdot 10^3$ Па, η_2 – при $\tau_2 = 5 \cdot 10^4$ Па (табл. 2). Величина K_τ исследуемых систем в зависимости от состава изменяется экстремально. Максимальная величина K_τ обнаружена при небольших ($\sim 2,5$ – $3,5\%$) содержаниях олигомерной добавки.

Приведенные выше результаты позволили оценить влияние содержания олигомера на вязкость расплавов полимер-олигомерных образцов. Эта зависимость носит экстремальный характер (рис. 2). Максимальное значение вязкости соответствует ~ 3 – $5\%-ному$ содержанию олигомера в полимере. Характерно, что в указанном интервале содержания олигомера в полимерных образцах, полученных полимеризацией, максимальные значения обнаруживает не только вязкость расплавов, но и такие параметры, как модули упругости и эластичности [11]. Оказалось, что размер бокового алкильного заместителя в эфирной группе исследованных полиметакрилатов практически не влияет на количество олигомера, которое необходимо ввести для обеспечения максимальных значений T_τ и реологических параметров полимер-олигомерных систем.

Увеличение температуры приводит к снижению вязкости расплава исследуемых полимер-олигомерных систем, что вполне естественно. Однако величина теплоты активации вязкого течения, определенная по тангенсу угла наклона зависимости $\lg \eta_{\text{нб}}$ от $1/T$, практически не зависит от введения выбранных количеств олигомера в полимер.

Для выяснения влияния кратности экструдирования на зависимость вязкости расплавов от содержания олигомеров в полимере образцы неоднократно пропускали через капилляр вискозиметра при 200° . Оказалось, что кратность пропускания расплавов смесей ПММА – ОММА че-

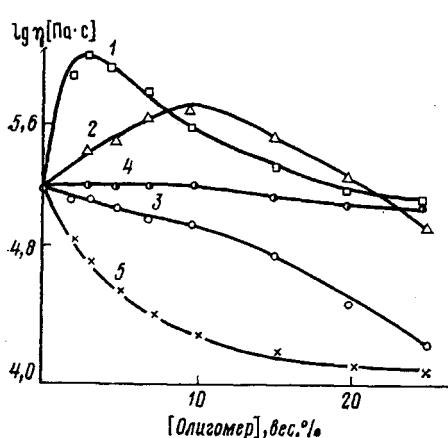


Рис. 3

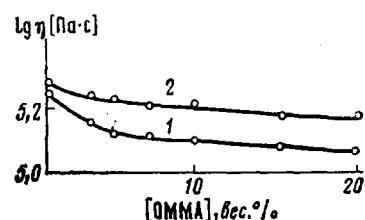


Рис. 4

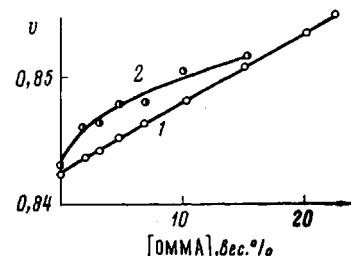


Рис. 5

Рис. 3. Зависимость вязкости η (при $\tau \sim 3 \cdot 10^3$ Па) расплавов ПММА от содержания различных добавок: 1 – ОММА ($M \sim 500$), 2 – ОММА ($M \sim 7 \cdot 10^3$), 3 – МЭАК, 4 – ПММА ($M \sim 2 \cdot 10^4$), 5 – МИБ. Указанные системы получены полимеризацией

Рис. 4. Влияние содержания ОММА ($M \sim 500$) на вязкость η расплавов ПММА при 200° . Полимер с разным содержанием олигомера получен способами II (1) и III (2)

Рис. 5. Зависимость удельного объема ν ПММА при 25° от содержания ОММА ($M \sim 500$): 1 – расчет, 2 – эксперимент. Образцы получены по способу I

рез капилляр практически не влияет на характер зависимости вязкости расплава от содержания олигомера в полимере, лишь незначительно снижая ее (рис. 2). Экструдирование же образцов при 200° на пластографе Брабендорфа (т. е. при воздействии более высоких τ) приводит к исчезновению максимума на кривой зависимости η расплава от доли олигомера в полимере.

Таким образом, полиалкилметакрилаты, полученные полимеризацией соответствующих мономеров в присутствии олигомеров, проявляют экстремальный характер зависимости вязкостных и термомеханических свойств от доли олигомера в них. А так как олигомер занимает промежуточное положение в ряду последовательности полимер – олигомер – мономер, представляло интерес установить границу по ММ добавки (олигомера), в диапазоне которой зависимость вязкость – доля добавки является экстремальной. Для выяснения этого вопроса использовали добавки разных ММ, моделирующие продукты с разной степенью полимеризации n . Выбраны следующие добавки: метиловый эфир изомасляной кислоты (МИБ) – гидрированный аналог метилметакрилата, у которого $n=1$; метиловый эфир адициновой кислоты (МЭАК), у которого $n=2$ (МЭАК условно считали моделью гидрированного димера MMA); ОММА с $n=70$ и низкомолекулярный ПММА с $n=200$; ОММА с $n=5$.

Экспериментальные результаты показали, что экстремальный характер зависимости вязкость – доля добавки обнаружен только при введении ОММА, имеющего n в пределах от 5 до 70 или $M \sim 500$ и 7000 соответственно (рис. 3). При введении в ПММА добавок МИБ, МЭАК или ПММА с $M \sim 2 \cdot 10^4$ в первых двух случаях вязкость расплавов снижается интенсивно, а в последнем незначительно.

Сопоставление экспериментальных результатов с литературными данными позволило установить, что размер цепи олигомера, вызывающего эффект антипластификации в образцах, полученных полимеризацией, по верхнему пределу сравним с длиной участка цепи между зацеплениями макромолекул полиалкилметакрилатов [12]. Все это позволило выявить определенный диапазон ММ добавки (олигомера), в котором проявляется экстремальность зависимости вязкости расплава ПММА от количества добавки. Если величина ММ добавки невелика (в случае МИБ или

МЭАК), последняя, пластифицируя ПММА, вызывает интенсивное снижение Η расплава. Введение же определенных количеств ОММА с $M = (5-70) \cdot 10^2$ в ПММА путем полимеризации обеспечивает экстремальный характер зависимости вязкость — доля добавки. Введение в ПММА добавки с $M \sim 2 \cdot 10^4$ приводит, по всей вероятности, к расширению ММР, что обуславливает незначительное снижение вязкости расплава исследуемой системы.

Таким образом, одним из условий антипластифицирующего влияния добавки на полиалкилметакрилаты является определенное значение ММ добавки. Резюмируя изложенные результаты, можно заключить, что добавка с определенной ММ, введенная в процессе полимеризации соответствующего мономера (способ I), обеспечивает антипластифицирующее влияние на полиметакрилаты.

Изменение способа введения добавки в полиалкилметакрилаты показало, что течение полимер-олигомерных систем, полученных по способам II и III, также носит аномальный характер, проявляющийся в снижении вязкости расплава при увеличении напряжения сдвига. Аномалий же в изменении свойств расплавов в зависимости от содержания олигомера в этих случаях не обнаружено. Результаты позволили установить, что вязкость полимерных систем, полученных по способам II и III, монотонно уменьшается с ростом концентрации олигомерной добавки (рис. 4). Несколько меньшее значение вязкости расплавов систем, полученных на пластографе Брабендера (способ II), можно объяснить механодеструкцией, которая, как было показано в работе [13], имеет место при экструдировании полиалкилметакрилатов.

Можно предположить, что введение олигомера в полимер способами II и III обеспечивает более равномерное распределение добавки, чем при способе I. Кроме того, олигомер, обладая меньшей вязкостью и равномерно распределяясь в объеме, обусловливает плавное снижение вязкости расплавов исследуемых систем.

Это указывает, по-видимому, на связь обнаруженных эффектов с тем, что получаемая в процессе полимеризации структура полимер-олигомерной системы носит сугубо неравновесный характер. В пользу предположения о неравновесности структуры, получаемой непосредственным синтезом полимерной системы, свидетельствуют данные по концентрационному изменению удельного объема полимера, синтезированного в присутствии олигомера (рис. 5). Наибольшее отличие удельного объема исследуемых систем от расчетного имеет место при определенных (3–5%) содержаниях олигомера в полимере. Можно предположить, что роль низкомолекулярных добавок в первую очередь сводится к облегчению релаксационных процессов в системе и снятию перенапряжений и тем самым облегчению достижения более равновесного состояния за счет равномерного распределения компонентов [14].

Не исключается также тот факт, что экстремальное изменение свойств полимер-олигомерных систем, полученных полимеризацией (способ I), обусловлено и структурной неоднородностью, которая имеет место в определенной области конверсий и сохраняется в аморфных стеклах, являющихся конечными продуктами полимеризации [15–17]. Можно полагать, что в силу наличия структурной неоднородности олигомер, введенный в небольших количествах (~3,0%), находится в межструктурных областях, заполняя их. Структурная неоднородность полимер-олигомерных образцов, полученных полимеризацией, сохраняется при неоднократном пропускании расплава ПММА через капилляр вискозиметра, т. е. в условиях воздействия невысоких напряжений сдвига. Экструдирование тех же олигомер-полимерных образцов на пластографе Брабендера приводит к исчезновению эффекта аномального увеличения вязкости при определенных содержаниях олигомера в системе.

Таким образом, эффект экстремального повышения вязкости при введении в полиалкилметакрилаты исследованных олигомеров с определенным значением ММ возникает в условиях получения систем методом полимеризации и не характерен для систем того же состава, полученных

при смешении компонентов экструзией или в растворе. Обнаруженное явление свидетельствует о неравновесности и неоднородности структур, образующихся при полимеризации [15–17]. Для выяснения механизма этого эффекта необходимы дополнительные исследования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Козлов П. В., Папков С. П. Физико-химические основы пластификации полимеров. М., 1982. С. 219.
2. Берлин А. А., Межиковский С. М. // ЖВХО им. Д. И. Менделеева. 1976. Т. 21. № 5. С. 63.
3. Берлин А. А., Межиковский С. М., Васильченко Е. Н., Прозоровская Н. В., Чуракова И. К., Френкель Р. Ш., Хабарова Е. В., Тугов И. И. // Коллоид. журн. 1976. Т. 38. № 3. С. 538.
4. Межиковский С. М., Берлин А. А., Васильченко Е. Н. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 12. С. 2719.
5. Лихтерова И. М., Калинина Е. Н., Лукина Е. М. // Пласт. массы. 1970. № 9. С. 10.
6. Адлер Ю. П., Маркова Е. Б., Грановский Ю. В. Планирование многофакторного эксперимента при поиске оптимальных условий. М., 1976. С. 175.
7. Рафиков С. Р., Павлова С. А., Твердохлебова И. И. Методы определения молекулярных весов и полидисперсности полимеров. М., 1963. С. 219.
8. Тейтельбаум Б. Я. Термомеханический анализ полимеров. М., 1979. С. 217.
9. Уръяш В. Ф., Мочалов А. Н., Покровский В. А. // Термодинамика органических соединений. Горький, 1980. С. 72.
10. Малкин А. Я., Чалых А. Е. Диффузия и вязкость полимеров. Методы измерения. М., 1979.
11. Мясникова Л. И., Мячев В. А., Панова Г. Д., Емельянов Д. Н., Заботин В. К., Черников А. А. // Пласт. массы. 1981. № 11. С. 54.
12. Липатов Ю. С., Несторов А. Е., Гриценко Т. М., Веселовский Р. А. Справочник по химии полимеров. Киев, 1971. С. 536.
13. Мячев В. А., Панова Г. Д. // Физ.-хим. основы синтеза и переработки полимеров. Горький, 1980. С. 72.
14. Разинская И. Н., Штаркман Б. П., Извоздчикова В. А., Авербах Н. Ю., Монич И. М., Бубнова Л. П., Пупукина Н. И. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 8. С. 1617.
15. Борт Д. Н., Романов В. Д., Аржаков С. А. // Высокомолек. соед. Б. 1974. Т. 16. № 3. С. 323.
16. Аржаков С. А., Бакеев Н. Ф., Кабанов В. А. // Высокомолек. соед. А. 1973. Т. 15. № 10. С. 1154.
17. Ефимов А. Л., Дьячков А. И., Кучанов С. И., Зубов В. П., Кабанов В. А. // Высокомолек. соед. Б. 1982. Т. 24. № 2. С. 83.

Научно-исследовательский институт химии
при Горьковском государственном
университете

Отделение Института химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
23.X.1985

INFLUENCE OF SMALL ADDITIVES OF METHACRYLIC OLIGOMERS ON PROPERTIES OF POLYALKYL METHACRYLATES

Myasnikova L. I., Yemel'yanov D. N., Irzhak V. I.,
Panova G. D., Bogdanova L. M.

Summary

Influence of additives of methacrylic oligomers and method of formation of compositions on rheological properties of polymer-oligomer systems has been studied. The extremal dependence of viscosity of systems obtained by polymerization of corresponding monomers in the presence of oligomers on additives content was found. The data pointing out the nonequilibrium character of formed polymer-oligomer compositions were obtained.