

УДК 541.64:539.199

## ОСОБЕННОСТИ СТЕКЛОВАНИЯ СОПОЛИМЕРОВ НОНИЛАКРИЛАТА С АКРИЛАМИДОМ: НЕОБЫЧНЫЙ МЕХАНИЗМ $\alpha$ -ПЕРЕХОДА<sup>1</sup>

© 1999 г. Г. В. Королев, М. Л. Бубнова, Л. И. Махонина, М. П. Березин

Институт проблем химической физики Российской академии наук  
142432 Московская обл., п/о Черноголовка

Поступила в редакцию 28.05.98 г.

Принята в печать 02.02.99 г.

Для ряда сополимеров нонилакрилата с акриламидом изучены температурные зависимости коэффициента расширения  $k$ , модуля упругости  $E$ , формы спектров ЭПР парамагнитного зонда и физико-механических характеристик (одноосное растяжение с постоянной скоростью, варьируемой в пределах двух десятичных порядков). Величина  $T_g$ , измеренная как точка излома температурной зависимости  $k(T)$ , не зависит от состава сополимера, оставаясь в пределах  $-77 \pm 7^\circ\text{C}$ , несмотря на 100-кратное увеличение  $E$  с ростом содержания акриламидных звеньев от 0 до 50 мол. % (в области умеренных температур  $T_g + 100^\circ\text{C}$ ). Полученные результаты интерпретированы в рамках альтернативного механизма стеклования, базирующегося на решающем вкладе подвижности объемистых боковых заместителей ( $-\text{C}_9\text{H}_{19}$ ) в обрамлении главных полимерных цепей при переходе от стеклообразного состояния в высокоэластическое. Методами парамагнитного зонда, термомеханики и физико-механики исследованы особенности высокоэластического состояния сополимеров в широком интервале температур.

Согласно общепринятым представлениям о механизме  $\alpha$ -перехода (стеклования) в полимерах, стеклование на молекулярном уровне – замораживание сегментальной подвижности в главных полимерных цепях. При этом сегментом считается отрезок цепи длиной в несколько звеньев в “гибких цепях” и более десяти звеньев, если цепи “жесткие”. В рамках этих представлений на величину  $T_g$  существенное влияние должно оказывать введение в полимерные цепи звеньев, способных к сильным межмолекулярным взаимодействиям (ММВ) за счет наличия в этих звеньях атомных групп типа амидных, карбоксильных и т.п.

Очевидно, что с увеличением числа таких межцепных связей сегментальная подвижность главных полимерных цепей должна уменьшаться, и, следовательно,  $\alpha$ -переход должен сдвигаться в сторону более высоких температур. Величина такого сдвига описывается известными правилами Журкова и Каргина и достаточно точно рассчитывается по инкрементному методу Аскадского [1].

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Международного научно-технического центра (грант 358-96).

Масштабы сдвига  $T_g$  в сторону высоких температур для эластомеров можно проиллюстрировать двумя примерами. При сополимеризации бутидена с акрилонитрилом величина  $T_g$  сдвигается от  $-60^\circ\text{C}$  для гомополимера до  $-20^\circ\text{C}$  для сополимера с содержанием звеньев акрилонитрила 36–40 мол. %. Если же в качестве носителя центров сильных ММВ вместо акрилонитрила взять 4-(1-*o*-карборанил)стирол, то  $T_g$  сдвигается на  $133^\circ\text{C}$  (!), от  $-73$  до  $+60^\circ\text{C}$ , уже при содержании сомономера  $\sim 15$  мол. % (здесь эластомером-основой служил изопрен) [2].

В настоящей работе приводятся данные о температурах стеклования сополимеров нонилакрилата с акриламидом. Согласно общепринятым представлениям, величина  $T_g$  в ряду сополимеров нонилакрилат–акриламид должна систематически возрастать с увеличением содержания акриламидных звеньев, так как последние являются носителями центров сильных ММВ – амидных групп, образующих межцепные связи с энергией  $E > 58.5$  кДж/моль [3].

Действительно, если оценивать величину  $T_g$  для сополимеров нонилакрилат–акриламид по правилу Журкова (вклад  $T_g$  каждого из гомополимеров

пропорционален его мольному содержанию в сополимере), то получается, что  $T_g$  должна сдвигаться в сторону высоких температур на 1–2°C на каждый мольный процент прироста содержания акриламида в сополимере, т.е. для сополимера с 50 мол. % акриламида сдвиг  $T_g$  по сравнению с гомополимером должен составлять 50–100°C. Полученные нами в настоящей работе экспериментальные значения  $T_g$  для сополимеров с содержанием акриламида от 0 до 50 мол. % показали, что  $T_g$  с точностью  $\pm 7^\circ\text{C}$  сохраняет постоянное значение при чисто хаотическом разбросе данных  $-77 \pm 7^\circ\text{C}$ , без какой-либо тенденции к систематическому сдвигу  $T_g$  в сторону высоких температур с ростом содержания акриламида в сополимере (т.е. экспериментально наблюдаемый сдвиг  $T_g$  равен нулю во всем интервале составов сополимера).

Оценка сдвига  $T_g$  по Аскадскому [1] в том же интервале составов сополимера дает систематический рост  $T_g$  с увеличением содержания акриламида до относительно небольшой величины ( $\sim 20^\circ\text{C}$ ), вместо 50–100°C по Журкову. Однако при этом наблюдается значительное расхождение расчетного и экспериментального значений  $T_g$  в нулевой точке, для гомополимера нонилакрилата:  $-55^\circ\text{C}$  вместо  $-77 \pm 7^\circ\text{C}$ .

Сам факт, что применительно к гомологическому ряду алкилакрилатов автору расчетной методики [1] пришлось усложнить ее, явно указывает, по нашему мнению, на существование каких-то важных отличий в процессах стеклования для полимеров с большими алкильными “подвесками” в обрамлении главных цепей. И это при том, что методика Аскадского имеет четкий физический смысл и учитывает вклады, связанные с варьированием ван-дер-ваальсовых объемов боковых алкильных цепочек.

В настоящей работе проведено изучение особенностей высокоэластического состояния сополимеров типичного представителя высших алкилакрилатов – нонилакрилата с акриламидом методами термомеханики, парамагнитного зондирования и физико-механики. Высказаны соображения об особенностях механизма  $\alpha$ -перехода в указанных сополимерах.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Гомополимеры нонилакрилата и сополимеры нонилакрилат-акриламид разного состава и  $M_n$  были синтезированы и охарактеризованы по методике [4]. Содержание акриламидных звеньев в сополимерах варьировали от 0 до 50 мол. % (химический анализ на азот по Кельдалю), при этом

$M_n$  изменялась от  $1 \times 10^4$  до  $80 \times 10^4$  (гель-хроматография).

Распределение звеньев нонилакрилата и акриламида по цепи – статистическое (обе константы сополимеризации  $r_1$  и  $r_2$  близки к единице). Соотношение нонилакрилатных и акриламидных звеньев в цепях задается составом исходной смеси сополимеров.

$T_g$  определяли методом термического расширения на прецизионной автоматической установке УИП-70-М как точки излома на температурной зависимости линейного расширения образцов. Термомеханические измерения проводили в режиме одноосного сжатия на цилиндрических образцах высотой  $\sim 5$  и диаметром  $\sim 3$  мм на той же установке в интервале  $-150 \dots +80^\circ\text{C}$  при непрерывном увеличении температуры с постоянной скоростью 2.5 град/мин (что обеспечивало условие  $t = \text{const}$ , где  $t$  – время наблюдения при определении релаксирующих модулей упругости  $E$ ). Нагрузку варьировали от  $\sim 5$  до  $\sim 500$  кПа, деформация не превышала 10%.

Физико-механические испытания осуществляли на кольцевых образцах сополимеров нонилакрилата с содержанием акриламида 29 и 40 мол. % ( $M_n = (12 \times 10^4) \pm 10^4$ ,  $M_w/M_n = 3.0 \pm 0.5$ ) диаметром 8 мм и квадратным сечением  $1 \times 1$  мм. Методика исследования – одноосное растяжение с постоянными скоростями  $\dot{\epsilon} = 5, 50, 500$  мм/мин в интервале температур  $-30 \dots +80^\circ\text{C}$  на разрывной машине “Zwick”.

Мономер нонилакрилата, гомополимер нонилакрилата и сополимеры нонилакрилата с акриламидом исследовали методом ЭПР с помощью спин-зонда. В качестве спинового зонда использовали стабильный нитроксильный радикал – 2,2'-6,6'-тетраметилпиперидин-1-оксил. Спектры ЭПР нитроксильных радикалов регистрировали на радиоспектрометре РЭ-1306 в трехсантиметровом диапазоне. Вращательную подвижность зонда характеризовали временем корреляции  $\tau_c$ , которое определяли стандартными методами [5, 6] при отсутствии дипольного и обменного взаимодействий (концентрация радикала не превышала  $10^{-3}$  моль/л). Образцы для ЭПР тщательно вакуумировали (давление не выше  $10^{-4}$  Па) и запаивали.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные нами экспериментальные величины  $T_g$  совершенно не согласуются с расчетными: они практически одинаковы для всех составов сополимеров и гомополимера и равны  $-77 \pm 7^\circ\text{C}$ . При этой температуре происходит скачкообразное

изменение величины коэффициента линейного расширения от значений  $k_1$  близких к  $10^{-4} \text{ } 1/\text{ }^{\circ}\text{C}$  и соответствующих стеклообразному состоянию, до примерно вдвое больших величин  $k_2$ , характерных для полимеров в высокоэластическом состоянии. Типичные результаты представлены на рис. 1. В табл. 1 суммированы данные почти ста измерений, проведенных на воспроизведимость с целью достоверного установления обнаруженной аномалии, поскольку последняя имеет принципиальное значение для теории стеклования.

Из рис. 1 видно, что в очень широком температурном интервале ( $-150 \dots +80^{\circ}\text{C}$ ) излом в точке  $-77 \pm 7^{\circ}\text{C}$  является единственным и хорошо выраженным, что позволяет трактовать его именно как  $\alpha$ -переход (стеклование). Действительно, принимая за меру интенсивности перехода, как это общепринято, отношение  $k_2/k_1$  или разность  $k_2 - k_1$  (табл. 1), переход в точке  $-77 \pm 7^{\circ}\text{C}$  следует, согласно классификации Бойера [7], отнести к "сильным" переходам типа стеклования, а точку  $T = -77 \pm 7^{\circ}\text{C}$  считать температурой стеклования  $T_g$ .

Как следует из табл. 1, абсолютные значения  $k_1$  и  $k_2$  имеют выраженную тенденцию к уменьшению с повышением содержания центров сильных ММВ (звеньев акриламида) в цепях сополимеров. Иными словами, связывание главных полимерных цепей в физическую сетку за счет сильных амид-амидных ММВ препятствует термическому расширению.

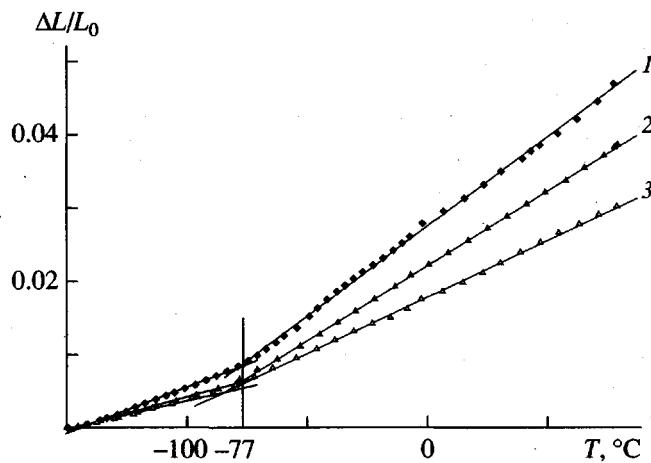


Рис. 1. Типичные температурные зависимости степени линейного расширения  $\Delta L/L_0$  для цилиндрических образцов сополимеров нонилакрилата различного состава: 1 — гомополимер нонилакрилата; 2 — сополимер нонилакрилата с 29 мол. % акриламида; 3 — сополимер нонилакрилата с 48 мол. % акриламида.  $M_n = (80 \pm 1) \times 10^4$ .

Очевидно, что молекулярный механизм обнаруженного нами  $\alpha$ -перехода не связан с сегментальной подвижностью главных полимерных цепей, поскольку варьирование степени дополнительного "замораживания" сегментов за счет межцепных амид-амидных физических сшивок никак не отражается на величине  $T_g$ . Мы полагаем, что обнаруженный нами  $\alpha$ -переход связан с

Таблица 1. Температуры стеклования и коэффициенты линейного термического расширения сополимеров нонилакрилат-акриламид в области стеклообразного ( $k_1$ ) и высокоэластического ( $k_2$ ) состояний

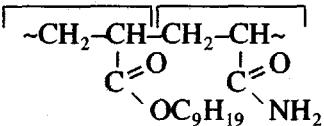
Содержание акриламида, мол. %	$k_1 \times 10^5, 1/\text{ }^{\circ}\text{C}$	$T_g, ^{\circ}\text{C}$	$k_2 \times 10^5, 1/\text{ }^{\circ}\text{C}$	$k_2/k_1$	$(k_2 - k_1) \times 10^5, 1/\text{ }^{\circ}\text{C}$
$M_n = 8.0 \times 10^5$					
0	$12.8 \pm 0.5$	$-79 \pm 4$	$25 \pm 3$	$1.9 \pm 0.4$	$12 \pm 3$
13	$11.2 \pm 0.8$	$-79 \pm 5$	$25 \pm 2$	$2.2 \pm 0.3$	$13.9 \pm 3$
29	$9 \pm 1$	$-77 \pm 3$	$20 \pm 2$	$2.2 \pm 0.3$	$11 \pm 1$
40	$8.4 \pm 0.6$	$-77 \pm 4$	$18.3 \pm 0.3$	$2.3 \pm 0.2$	$9.9 \pm 0.9$
48	$8.4 \pm 0.6$	$-77 \pm 7$	$16 \pm 1$	$2.1 \pm 0.2$	$7.6 \pm 0.7$
$M_n = 1.6 \times 10^5$					
29	$9.3 \pm 0.3$	$-76 \pm 4$	$19.1 \pm 0.2$	$2.1 \pm 0.2$	$9.8 \pm 0.5$
$M_n = 1.3 \times 10^4$					
29	$9 \pm 1$	$-78 \pm 5$	$21 \pm 1$	$2.1 \pm 0.3$	$11 \pm 2$

**Таблица 2.** Границы  $T_1$  и  $T_2$  появления узкого (30–40 Э) и широкого (65–70 Э) сигналов и ширина  $\Delta T_{1,2}$  переходной области (суперпозиция двух сигналов)

Полимер	Содержание акриламида, мол. %	$T_1$ , °C	$T_2$ , °C	$\Delta T_{1,2}$ , °C
Мономер нонилакрилат	—	$-85 \pm 1$	$-73 \pm 2$	$12 \pm 3$
		$M_n = 8.0 \times 10^5$		
Гомополимер нонилакрилата	0	$-91 \pm 4$	$-47 \pm 3$	$44 \pm 7$
Сополимер нонилакрилат–акриламид	13	$-85 \pm 3$	$-23 \pm 4$	$62 \pm 7$
	29	$-77 \pm 3$	$31 \pm 4$	$107 \pm 7$
	40	$-75 \pm 2$	$41 \pm 4$	$116 \pm 6$
	48	$-77 \pm 3$	$56 \pm 5$	$132 \pm 8$
		$M_n = 1.7 \times 10^5$		
Гомополимер нонилакрилата	0	$-85 \pm 3$	$-43 \pm 4$	$42 \pm 7$
		$M_n = 1.0 \times 10^4$		
Сополимер нонилакрилат–акриламид	18	$-83 \pm 4$	$-20 \pm 4$	$63 \pm 8$
		$M_n = 1.2 \times 10^5$		
Сополимер нонилакрилат–акриламид	41	$-73 \pm 2$	$20 \pm 4$	$83 \pm 6$

подвижностью объемистых боковых “подвесок”  $-\text{C}_9\text{H}_{19}$  в обрамлении главных цепей:

нонилакрилатное звено акриламидное звено



Таким образом, мы считаем, что при  $T_g = -77 \pm 7^\circ\text{C}$  происходит замораживание (размораживание) вращательной подвижности атомных групп  $-\text{C}_9\text{H}_{19}$  с соответствующим приращением свободного объема  $\Delta V_g$ . Возможно, что именно  $\Delta V_g$  является причиной изменения состояния (стеклообразное  $\rightleftharpoons$  высокоэластическое) сopolимеров нонилакрилата в точке излома температурных зависимостей терморасширения.

Обнаружение описанной выше аномалии  $T_g$  и ее трактовка вне рамок сегментального механизма стеклования обязывало нас более детально исследовать это явление с применением разнообразных методик. В первую очередь необходимо было установить, обладает ли “аномальное” высокоэластическое состояние какими-то специфическими особенностями или, иными словами, какие свойства “аномальных” сopolимеров нонил-

акрилата и в какой степени изменяются в процессе  $\alpha$ -перехода при  $T_g = -77 \pm 7^\circ\text{C}$ .

Методом парамагнитного зонда (ПМЗ) для мономера нонилакрилата, гомополимера нонилакрилата и сopolимеров нонилакрилат–акриламид были обнаружены температурные области (в границах от  $T_1$  до  $T_2$ ,  $T_1 < T_2$ ), внутри которых спектр ЭПР зонда имел усложненную форму и мог быть представлен в виде суперпозиции двух известных спектров (сигналов) – широкого и узкого. Узкий (30–40 Э) соответствует так называемому “незаторможенному” вращению спин-зонда с временем корреляции (периодом переориентации в магнитном поле)  $\tau_c = 10^{-10}–10^{-8}$  с, характерным для жидких сред и высокоэластического состояния полимеров, а широкий (65–70 Э) характеризует “заторможенное” вращение ( $\tau_c \geq 10^{-7}$ ) в стеклообразных средах. Результаты представлены в табл. 2. Температура  $T_1$ , при которой наблюдается появление (при нагревании) узкого сигнала (или, при охлаждении, полное его исчезновение), есть точка начала размораживания (при нагревании) подвижности релаксантов среды, соизмеримых по размеру с молекулой зонда. Температура  $T_2$  появления (при охлаждении) широкого сигнала (или, наоборот, его полного исчезновения, при нагревании) есть точка начала замораживания

подвижности этих релаксантов. Внутри интервала  $\Delta T_{1,2}$  оба сигнала сосуществуют, причем при нагревании наблюдается "перекачка" интенсивности от широкого сигнала к узкому (а при охлаждении – наоборот), что свидетельствует о прогрессирующем накоплении размороженных релаксантов с ростом температуры, вплоть до полного размораживания всей системы (при достижении  $T_2$ ).

Величины  $T_1$  очень близки между собой и к значению  $T_g = -77 \pm 7^\circ\text{C}$  для совершенно разнотипных сред: низкомолекулярное вещество (нонилакрилат), гомополимер, сополимеры. Это служит аргументом в пользу утверждения, что первопричиной изменения состояния системы в данном случае является размораживание (замораживание) подвижности атомных групп  $-\text{C}_9\text{H}_{19}$ . Таким образом, температуры переходов, измеренные методом ПМЗ ( $T_1$ ) и терморасширения ( $T_g$ ), практически совпадают. Однако протяженности переходных областей, выявляемые этими двумя методами, существенно различны: при терморасширении переход от состояния, характеризуемого коэффициентом расширения  $k_1$ , к новому состоянию, характеризуемому  $k_2$ , происходит в очень узкой температурной области  $\Delta T_g \approx 10^\circ\text{C}$ ; в случае ПМЗ, узкая переходная область  $\Delta T_{1,2} = 12 \pm 3^\circ\text{C}$  наблюдается лишь для незаполимеризованного нонилакрилата, а затем она расширяется сначала до  $42 \pm 7^\circ\text{C}$  для гомополимера нонилакрилата, и далее в сополимерах возрастает симбатно с содержанию акриламидных звеньев, достигая  $132 \pm 8^\circ\text{C}$  для сополимера с 48 мол. % акриламида.

Таким образом, методом ПМЗ выявляется определенная особенность состояния гомополимера нонилакрилата и его сополимеров, характеризуемого коэффициентом расширения  $k_2$  (сокращенно  $k_2$ -состояние), отличающая его от "классического" высокоэластического состояния. Последнее характеризуется узким сигналом ПМЗ. А  $k_2$ -состояние гомополимера нонилакрилата и сополимеров нонилакрилат–акриламид в пределах достаточно широкой области  $\Delta T_{1,2}$  представляет собой своеобразный гибрид "стеклообразного" и высокоэластического состояний: суперпозицию широкого и узкого сигналов можно рассматривать как сосуществование в системе двух подсистем (микрообластей), находящихся в различных состояниях. Минимальный размер такой микрообласти должен быть больше размера молекулы ПМЗ (по объему – не менее 10–100 объемов ПМЗ-молекул).

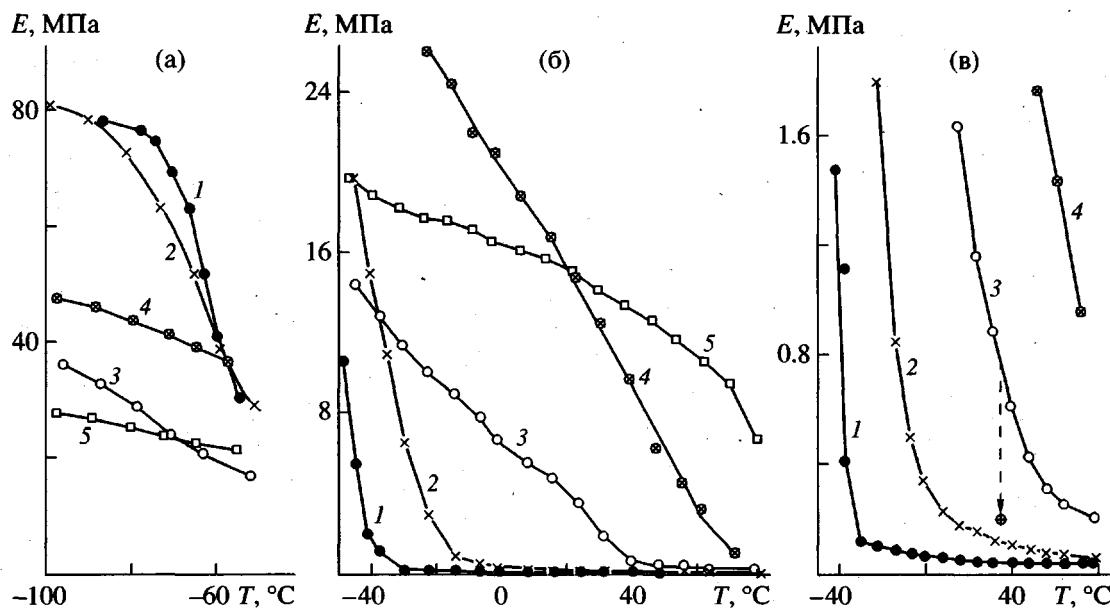
Таким образом, удалось установить, что особенностью высокоэластического состояния сополимеров нонилакрилат–акриламид является их

микронеоднородная структура, сохраняющаяся на протяжении нескольких десятков градусов после достижения  $T_g$ . Выше границы интервала  $\Delta T_{1,2}$  при  $T \geq T_2$ , когда полностью исчезают "стеклообразные" микрообласти (исчезает широкий сигнал ПМЗ), высокоэластическое состояние перестает быть микронеоднородным.

Переход выше  $T_2$  в однородное высокоэластическое состояние можно было бы считать либо дополнительным пост- $\alpha$ -переходом, либо верхней границей очень размытого  $\alpha$ -перехода, начавшегося при  $T_1$ . Однако очень четко выраженное постоянство величины  $k_2$  в области  $\Delta T_{1,2}$  не подтверждает возможность такой трактовки: величина  $k_2$  должна была бы либо резко возрасти при  $T_2$  (в случае дополнительного перехода), либо плавно увеличиваться по всей области от  $T_1$  до  $T_2$  в интервале  $k_1 < k < k_2$ , достигая постоянной величины лишь после  $T_2$  (в случае размытого  $\alpha$ -перехода). "Стеклообразное" состояние микрообластей, характеризуемых широким сигналом ПМЗ в интервале температур  $\Delta T_{1,2}$  никоим образом не идентично стеклообразному состоянию сополимеров нонилакрилата ниже  $T_g$ : они отличаются величиной коэффициента термического расширения. Действительно, если бы "стеклообразные" микрообласти имели величину  $k = k_1$ , характерную для сополимеров при  $T < T_g$ , то в области суперпозиции и "перекачки" интенсивностей сигналов  $\Delta T_{1,2}$  происходило бы плавное увеличение  $k$  от  $k_1$  до  $k_2$ , связанное с уменьшением объемной доли "стеклообразных" микрообластей.

Дальнейшее исследование особенностей  $\alpha$ -перехода в сополимерах нонилакрилата проводилось путем измерений температурной зависимости величины релаксирующего модуля упругости  $E = \sigma/\epsilon$  ( $\sigma$  – напряжение,  $\epsilon$  – деформация, отвечающая этому напряжению при фиксированном времени наблюдения  $t = \text{const}$ ). Результаты представлены на рис. 2. Гомополимер нонилакрилата и сополимеры нонилакрилат–акриламид имеют очень высокие значения  $M_n \approx 80 \times 10^4$ . Такой выбор объектов исследования сделан специально, чтобы иметь возможность отследить температурную зависимость  $E$  при очень высоких температурах (относительно  $T_g$ ), не приближаясь при этом к температуре текучести полимера настолько, чтобы заработал пофракционный механизм релаксации целых полимерных цепей [8].

Из рис. 2 видно, что только "слабые" (низкомодульные в области умеренных температур) полимеры с содержанием акриламида 0 и 13 мол. % "чувствуют" переход через  $T_g$ : в области  $T_g$  происходит резкое уменьшение  $E$  в достаточно узком температурном интервале, как это и наблюдается



**Рис. 2.** Температурные зависимости модуля упругости  $E$  для сополимеров нонилакрилата с 0 (1), 13 (2), 29 (3), 40 (4) и 48 (5) мол. % акриламида.  $M_n = (80 \pm 1) \times 10^4$ . Режим деформирования – одноосное сжатие до деформаций не выше 10% при непрерывном нагревании с постоянной скоростью 2.5 град/мин. Пояснения в тексте.

при “классическом”  $\alpha$ -переходе (рис. 2а). Однако в отличие от “классического” падение  $E$  не заканчивается при  $T = T_g + (10 - 20^\circ\text{C})$ , а продолжается на протяжении  $T = T_g + 40^\circ\text{C}$  для гомополимера, а для сополимера (13 мол. % акриламида) – на протяжении  $T = T_g + 80^\circ\text{C}$  и только после темпа падения  $E$ , т.е.  $-dE/dT$ , сильно замедляется, и  $E$  выходит на более или менее выраженное плато (в интервале от  $T_g$  до начала “плата”  $E$  успевает упасть в  $\sim 10^3$  раз) (рис. 2в).

“Сильные” (высокомодульные) сополимеры нонилакрилата (29–48 мол. % акриламида) ведут себя не по “классике” сразу же начиная с  $T_g$ : они почти не реагируют на  $\alpha$ -переход (величина  $-dE/dT$  остается практически постоянной в интервале температур от  $T_g - 20^\circ\text{C}$  до  $T_g + 20^\circ\text{C}$ ). Тенденцию к выходу на плато удалось проследить только для самого слабого из группы сильных сополимеров (рис. 2в, сополимер с 29 мол. % акриламида) при  $T = T_g + 150^\circ\text{C}$ , но, по-видимому, она характерна для всех представителей этой группы при температурах, прогрессивно сдвигающихся в высокотемпературную область. Высота плато, как видно из рис. 2, определяется содержанием акриламида в сополимере.

Столь своеобразная температурная зависимость модуля упругости в области высокоэластического состояния, вероятно, свойственная полимерам с сильной физической сеткой, делает невозможным ее использование для определения

$T_g$ , несмотря на широкую распространенность этого метода.

Еще одна особенность полимеров с сильной физической сеткой, обнаруживаемая из температурных зависимостей  $E$ , представленных на рис. 2, это инверсия кривых  $E(T)$  в области низких температур. В области  $T > 30^\circ\text{C}$  величины  $E$  при фиксированных значениях  $T$  тем выше, чем больше содержание акриламидных звеньев в сополимерах. Но в более низкотемпературной области кривые  $E(T)$  пересекаются, и сополимеры с меньшим содержанием акриламида становятся более высокомодульными. В стеклообразном состоянии величина  $E$  у группы “сильных” сополимеров с содержанием акриламида 29–48 мол. %, почти вдвое ниже, чем у группы “слабых” с содержанием акриламида 0–13 мол. %. По-видимому, густая физическая сетка в случае “сильных” сополимеров препятствует формированию какой-то очень эффективной (возможно, регулярной) структурной организации с участием “слабых” (не содержащих амидных групп) звеньев полимерных цепей.

Особенности высокоэластического состояния “аномальных” сополимеров нонилакрилата, обнаруживаемые на основе анализа температурных зависимостей  $E(T)$ , обусловлены либо характером температурной зависимости равновесной концентрации узлов физической сетки с учетом целого набора разнотипных центров ММВ (амидные единичные, диады, триады и т.п., сложно-

эфирные и другие), но без учета крупномасштабной релаксации с участием целых полимерных цепей (цепи полагаются бесконечной длины), либо же необходим учет вклада релаксационных процессов с участием целых цепей, несмотря на высокую ММ ( $M_n = 80 \times 10^4$ ) выбранных объектов исследования. Чтобы решить вопрос о возможном вкладе релаксаций целых цепей, в дальнейшем предполагается проведение анализа результатов с учетом ММР, как это предложено в работе [8]. Целевые эксперименты на объектах с резко уменьшенной ММ ( $M_n = 1.3 \times 10^4$  вместо  $M_n = 80 \times 10^4$ ) показали противоположную зависимость  $E$  от  $M_n$  в области температур, близких к выходу на плато (например, при  $T = 35^\circ\text{C}$  величина  $E$  при снижении  $M_n$  от  $8 \times 10^5$  до  $1.3 \times 10^4$  для сополимера с 29 мол. % акриламида падает от  $\sim 0.8$  до  $\sim 0.2$  МПа, рис. 2в). При увеличении  $M_n$  до  $16 \times 10^4$  величина  $E$  при  $35^\circ\text{C}$  возрастает до значения  $\sim 0.8$  МПа, совпадающего с  $E$  для  $M_n = 80 \times 10^4$  (содержание акриламида в сравниваемых объектах строго фиксировано на уровне 29 мол. %). Эти целевые эксперименты могут служить аргументом в пользу справедливости приближения бесконечно длинных цепей, начиная по крайней мере с  $M_n > 16 \times 10^4$ .

Обнаруженная нами аномалия – независимость  $T_g$  от содержания центров сильных ММВ в макромолекуле для полимеров определенного типа (имеющих объемистые боковые заместители в главных полимерных цепях) представляется перспективной для использования в области макромолекулярного дизайна, так как появляется возможность усиления эластомеров введением в макромолекулы центров сильных ММВ без ущерба для их морозостойкости. Чтобы убедиться в реалистичности такой возможности были изучены физико-механические свойства сополимеров нонилакрилата в широком диапазоне температур и скоростей деформирования  $\dot{\epsilon}$ . Действительно, представленные на рис. 2 данные о величинах  $E$  не позволяют судить о свойствах данных объектов как эластомеров: само по себе низкое значение  $T_g$  при таких высоких значениях  $E$ , да еще с учетом выявленных особенностей высокоэластического состояния (микронеоднородность, растянутость зоны быстрого изменения  $E$ , инверсия), совершенно не гарантируют высокого уровня деформируемости, обязательного для эластомеров. По характеру зависимостей  $E(T)$  вблизи выхода их на плато (рис. 2в), скачкообразно устремляющихся к высоким значениям  $E$  при охлаждении, можно было предположить нечто вроде вторичного перехода в области высокоэластического состояния с соответствующим резким падением деформируемости (эластичности). Для "сильных" сополимеров (начиная с 29 мол. % ак-

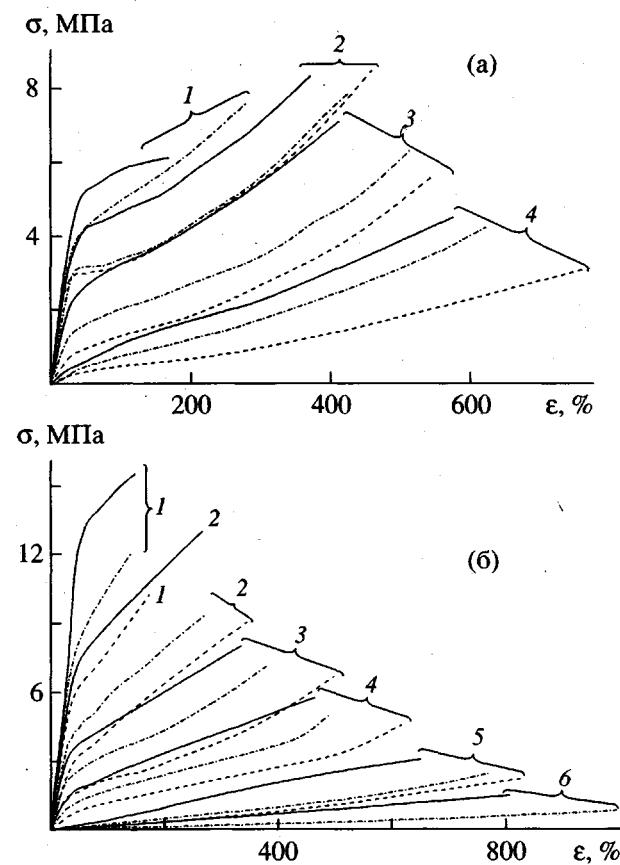


Рис. 3. Типичные деформационные кривые в интервале температур  $-30\ldots+80^\circ\text{C}$  и скоростей растяжения 500 (сплошная линия), 50 (штрих-пунктирная), 5 мм/мин (штриховая) для сополимеров нонилакрилата с 39 (а) и 28 мол. % (б) акриламида. а:  $T = -10$  (1), 25 (2), 50 (3) и  $80^\circ\text{C}$  (4); б:  $T = -30$  (1),  $-10$  (2), 0 (3), 25 (4), 50 (5) и  $74^\circ\text{C}$  (6).

риламида) такой скачок  $E$  наблюдается при температурах выше комнатной (начиная с  $60^\circ\text{C}$ ).

На рис. 3 представлены деформационные диаграммы растяжения (одноосное растяжение со скоростями  $\dot{\epsilon} = 5, 50$  и  $500$  мм/мин в интервале температур  $-30\ldots+80^\circ\text{C}$ ) в координатах напряжение  $\sigma$ –деформация  $\epsilon$  для двух типичных представителей "сильных" сополимеров с содержанием акриламида 29 и 40 мол. %. В табл. 3 суммированы данные по разрывным напряжениям  $\sigma_p$  и деформациям  $\epsilon_p$ . На рис. 4 приведены температурные зависимости величин  $\epsilon_p$ , характеризующих эластичность. Видно, что высокий уровень эластичности (деформируемости) сохраняется и при температурах, значительно более низких, чем температура скачков  $E$ , наблюдавшихся на рис. 2в. Эластичность более "сильного" сополимера (содержание акриламида 40 мол. %) с ростом температуры падает медленнее, чем у менее "сильного" (содержание акриламида 29 мол. %). Это приводит

Таблица 3. Эластичность  $\epsilon_p$  и прочность  $\sigma_p$ , полученные в режиме одноосного растяжения с постоянной скоростью  $\dot{\epsilon}$ , типичных представителей "сильных" сополимеров нонилакрилата

Содержание акриламида, мол. %	$T, ^\circ\text{C}$	$\epsilon_p, \%$	$\sigma_p, \text{МПА}$	$\epsilon_p, \%$	$\sigma_p, \text{МПА}$	$\epsilon_p, \%$	$\sigma_p, \text{МПА}$
		$\dot{\epsilon} = 500 \text{ мм/мин}$		$\dot{\epsilon} = 50 \text{ мм/мин}$		$\dot{\epsilon} = 5 \text{ мм/мин}$	
28	-30	150	15.6	144	12.1	181	11.3
	-10	268	13.0	272	9.37	347	9.10
	0	331	8.12	381	7.18	500	6.70
	25	463	5.82	494	5.00	620	4.59
	48	653	3.08	771	2.45	828	2.22
	74	820	1.56	1210	1.11	-	-
39	-10	169	6.13	275	7.43	325	6.84
	25	373	8.38	425	7.85	459	8.49
	50	412	7.11	517	6.40	550	3.09
	80	575	4.57	622	4.25	759	3.09

к тому, что в области низких температур эластичность сначала выравнивается, а затем более "сильный" сополимер даже обнаруживает тенденцию к инверсии: его эластичность выше, чем менее "сильного" (рис. 4). Во всяком случае, уро-

вень эластичности даже при  $-30^\circ\text{C}$  не опускается ниже  $\epsilon_p = 100\%$ , что свидетельствует о достаточной морозостойкости.

Качественные тесты на морозостойкость путем резания образцов микротомом при температурах вблизи  $T_g$  показывают, что характерные сколы, свойственные стеклообразному состоянию, появляются лишь в температурной области  $-70...-80^\circ\text{C}$ .

Таким образом, нам удалось не только обнаружить и изучить аномальный тип стеклования полимеров, но и показать перспективность применения новых данных о механизме  $\alpha$ -перехода в области макромолекулярного дизайна для химического конструирования высокомодульных эластомеров с хорошей морозостойкостью (до  $-70^\circ\text{C}$ ).

В заключение приведем данные из публикаций, подтверждающие высказанное нами предположение о решающей роли размораживания объемистых релаксантов типа  $-\text{C}_9\text{H}_{19}$  в процессе перехода в высокоэластическое состояние. В работе [9] изучена температурная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь (при частоте 30 Гц) для гомополимера нонилакрилата. Обнаружено, что максимум, связанный с  $\alpha$ -переходом (при  $T = -42^\circ\text{C}$ ) расщеплен: на плече со стороны низких температур отчетливо просматривается еще один максимум ( $T = -60^\circ\text{C}$ ), отнесенный на счет размораживания подвижности групп  $-\text{C}_9\text{H}_{19}$ . Есть основания предположить наличие следующей причинно-следственной связи: размораживание объемистых боковых релаксантов и связанное с этим приращение свободного объема способствует размораживанию сегментальной подвижности.

Близкий по значимости факт приведен в работе [7, с. 57]. Обнаружена температурная зависимость времени спин-решеточной релаксации,  $T_1$  (при 30 МГц) для полиметакрилатов с последовательно увеличивающейся длиной углеродной цепочки боковых заместителей (групп  $-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ ). Минимумы  $T_1$ , связанные с размораживанием подвижности  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ , лежащие при малых  $n$  в области очень низких температур, и высокотемпературные (при малых  $n$ ) минимумы  $T_1$ , обусловленные  $\alpha$ -переходами, сближаются с ростом  $n$  (первые сдвигаются в область высоких температур, а вторые, наоборот, — в область низких) и по достижении некоторого значения  $n$  (для метакрилатов при частоте 30 МГц  $n = 12$ ) сливаются в единый минимум. Это позволяет полагать, что чем выше приращение свободного объема, связанного с размораживанием подвижности групп  $-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ , тем сильнее это способствует размораживанию сегментальной подвижности.

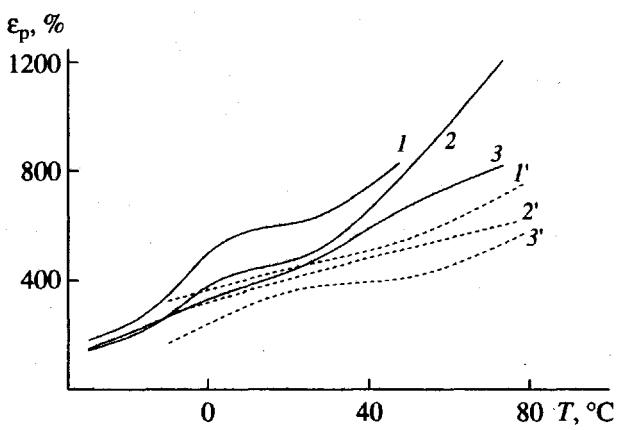


Рис. 4. Температурная зависимость эластичности  $\epsilon_p$  типичных представителей "сильных" сополимеров нонилакрилата с содержанием акриламида 29 (1–3) и 40 мол. % (1'–3'). Деформирование — в режиме одноосного растяжения со скоростью 5 (1, 1'), 50 (2, 2') и 500 мм/мин (3, 3').

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Askadskii A. Physical Properties of Polymers, Prediction and Control. New York: Gordon and Breach Publ., 1996.
2. Коршак В.В., Аскадский А.А., Слонимский Г.Л. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 9. С. 2051.
3. Ван-Кревелен Д.В. Свойства и химическое строение полимеров. М.: Химия, 1976.
4. Королев Г.В., Махонина Л.И., Грачев В.П., Батурина А.А. // Изв. вузов. Сер. Химия и хим. технологии. 1993. Т. 36. № 12. С. 70.
5. Вассерман А.М., Коварский А.Л. Спиновые метки и зонды в физикохимии полимеров. М.: Наука, 1986. С. 6.
6. Королев Г.В., Могилевич М.М., Голиков И.В. Сетчатые поликарбонаты. Микрогетерогенные структуры, физические сетки, деформационно-прочностные свойства. М.: Химия, 1995.
7. Переходы и релаксационные явления в полимерах / Под ред. Бойера Р. М.: Мир, 1968. С. 305, 57.
8. Ольхов Ю.А., Батурина С.М., Иржак В.И. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 5. С. 849.
9. Озерковский Б.В., Калмыков Ю.Б., Гафуров У.Г., Рощупкин В.П. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 7. С. 1437.

## Features of the Glass Transition in Nonylacrylate-Acrylamide Copolymers: An Unusual $\alpha$ -Transition Mechanism

G. V. Korolev, M. L. Bubnova, L. I. Makhonina, and M. P. Berezin

Institute for Chemical Physics Research, Russian Academy of Sciences,  
p/o Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia

**Abstract**—Temperature dependences of the expansion coefficient  $k$ , modulus of elasticity  $E$ , shapes of the EPR spectra of a paramagnetic probe, and mechanical properties (uniaxial loading at a constant rate varied within two orders of magnitude) were studied in a series of nonylacrylate-acrylamide copolymers. The  $T_g$  value, determined at a break point on the  $k(T)$  curve, falls within the interval  $77 \pm 7^\circ\text{C}$  and is independent of the copolymer composition, despite a 100-fold growth in  $E$  value (in the region of moderate temperatures  $T_g + 100^\circ\text{C}$ ) with the acrylamide content in the samples increased from 0 to 50 mol %. The results are interpreted within the framework of an alternative mechanism of the glass transition based on the decisive contribution of the mobility of bulky pendant substituents ( $-\text{C}_9\text{H}_{19}$ ) framed in the backbone during the transition from glassy to rubberlike state. The features of copolymers in the rubberlike state were studied in a wide temperature range by the methods of paramagnetic probing, thermomechanics (mechanical relaxation), and mechanical testing.