

УДК 541.64:539.3

ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ И ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГУСТОСЕТЧАТЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРОВ ДИМЕТАКРИЛАТА ТРИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ¹

© 2006 г. Г. В. Королев, М. Л. Бубнова, Л. И. Махонина, Г. М. Бакова

Институт проблем химической физики Российской академии наук
142432 Черноголовка Московской обл., пр. Ак. Семенова, 1

Поступила в редакцию 15.04.2005 г.

Принята в печать 05.12.2005 г.

Физико-механические (одноосное сжатие при низких скоростях деформирования $\dot{\epsilon} \leq 10^{-4} \text{ с}^{-1}$) и термомеханические свойства сополимеров диметакрилата триэтиленгликоля (M_1) с виниловыми сомономерами (M_2) исследованы и проанализированы в соответствии с разработанной ранее программой идентификации структурно-физических особенностей макромолекулярных сеток. Состав сополимера для каждой пары мономеров варьируется в пределах 0–100 мол. % с шагом 25 мол. %. В качестве M_2 выбраны мономеры, обеспечивающие различные типы распределения звеньев в цепях: алкилметакрилаты (статистическое распределение), стирол (тенденция к чередованию звеньев), бутилакрилат (тенденция к образованию блоков) и винилацетат (тенденция к образованию цепей, сначала обогащенных M_1 , а по мере израсходования M_1 – обогащенных M_2). С целью выявления возможного экранирующего эффекта, способного уменьшить вероятность побочного процесса внутрицепного сшивания (циклизации), использовали алкилметакрилаты с различным объемом алкильного заместителя: метил-, бутил-, лаурил-. Систематическое исследование данного представительного набора объектов показало, что сополимеризация привносит необычные и заранее непредсказуемые особенности в свойства образующихся сополимеров.

Трехмерная радикальная сополимеризация широко используется в качестве метода химического конструирования (“макромолекулярный дизайн”) сетчатых макромолекулярных структур, отличительным свойством которых является высокая теплостойкость (“неплавкость”) и устойчивость к действию растворителей (нерасторимость). Вследствие сложности, свойственной процессам трехмерной радикальной сополимеризации, связанной со структурированием реакционной среды практически с самого начала превращения [1, 2], и кинетика трехмерной радикальной сополимеризации, и свойства образующихся сополимеров плохо поддаются прогнозированию.

Цель настоящего исследования – установление закономерностей трехмерной радикальной сополимеризации, способствующих такому про-

гнозированию на примере представительного набора сополимеризационных систем, состоящих из сеткообразующего мономера (олигомера) M_1 , содержащего в молекуле две кратные связи, и обычного винилового мономера M_2 с одной кратной связью. В качестве M_1 выбран типичный сеткообразователь – диметакрилат триэтиленгликоля (ТГМ-3), а в качестве M_2 – типичные представители виниловых мономеров (алкилметакрилаты, стирол, бутилакрилат (БА) и винилацетат (ВА)) с набором констант сополимеризации r_1 и r_2 , обеспечивающим различные типы распределения звеньев в цепях. В работе использовали алкилметакрилаты с различным объемом алкильного заместителя: метил- (ММА), бутил- (БМА), лаурил- (ЛМА). Данные по кинетике трехмерной радикальной сополимеризации для всех вышеуказанных сополимерных систем представлены в отдельном сообщении [3]. Там же приведены результаты исследования образующихся сополимеров методом диффузионно-сорбционного зондирования.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 01-03-33227).

E-mail: korolev@icp.ac.ru (Королев Геннадий Владимирович).

В данной работе те же сополимеры $M_1 - M_2$ исследованы методами физико-механики, термомеханики и денситометрии в стеклообразном и высокоэластическом состоянии, а также в состоянии вынужденной эластичности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали промышленный ТГМ-3 с содержанием основного вещества 98.6% и сомономеры стирол, ММА, БМА, ЛМА, БА и ВА, очищенные по известным методикам [4]. Состав сополимера для каждой пары мономеров варьировали в пределах 0–100 мол. % с шагом 25 мол. %, мольное соотношение мономеров рассчитывали на двойную связь. Образцы получали радикальной (ко)полимеризацией ТГМ-3 с сомономерами в массе при 60°C в присутствии ДАК (0.02 моль/л) в качестве инициатора. Чтобы увеличить глубину полимеризации, особенно для сополимеров с большим содержанием ТГМ-3, проводили отжиг-дополимеризацию полученных образцов, последовательно повышая температуру каждый час на 10°, начиная с 60 и до 130°C. Время отжига при 130°C составляло 2 ч. Конечную конверсию C определяли по плотности флотационным способом (в варианте денситометрического титрования) [5] и рассчитывали по формуле

$$C = \frac{\left(\frac{1}{\rho_{M_2}} - \frac{1}{\rho_c} \right) + \gamma \left(\frac{1}{\rho_{M_1}} - \frac{1}{\rho_c} \right)}{\left(\frac{1}{\rho_{M_2}} - \frac{1}{\rho_{r_1}} \right) + \gamma \left(\frac{1}{\rho_{M_1}} - \frac{1}{\rho_{r_1}} \right)} \times 100\%,$$

где ρ_{M_1} и ρ_{M_2} – плотность мономеров M_1 и M_2 , ρ_{r_1} и ρ_{r_2} – плотность гомополимеров, состоящих из звеньев M_1 и M_2 соответственно, ρ_c – измеренная плотность сополимера, γ – отношение массовых долей мономеров M_1 к M_2 в исходной смеси.

Термомеханические исследования проводили в режиме пенетрации на образцах высотой ~2 мм и диаметром ~4 мм при постоянной скорости нагревания 5 град/мин и постоянной нагрузке σ , в том числе в дилатометрическом режиме ($\sigma \approx 0$), на установке УИП-70-М. Кривые термического расширения образцов, полученные в дилатометрическом режиме, использовали для корректи-

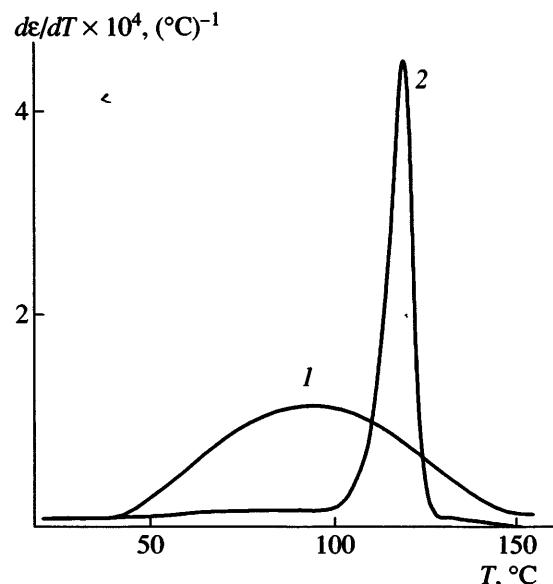


Рис. 1. Дифференциальные термомеханические кривые при скорости нагревания 5 град/мин для гомополимеров ТГМ-3 (1) и диглицидилового эфира бисфенола А (2).

ровки величин кажущейся деформации ϵ' по формуле $(\epsilon)_\sigma = (\epsilon')_\sigma - (\epsilon')_{\sigma=0}$. За величину T_g принимали температуру, соответствующую максимуму на дифференциальных кривых $d\epsilon/dT$. Физико-механические исследования полимеров выполняли на цилиндрических образцах в режиме одноосного сжатия при $T = 23 \pm 1^\circ\text{C}$ и скорости деформирования $\dot{\epsilon} \approx 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ на специально сконструированной установке для мини-образцов с массой ~0.1 г с высокоточным динамометром рычажного типа и термостатируемой камерой. Гомополимер диглицидилового эфира бисфенола А, использованный для сравнения с густосетчатыми метакрилатами, получали в присутствии катализитических количеств (3 мас. %) диметилбензиламина. Условия отверждения: 70°C – 5 ч, 160°C – 3 ч.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Термомеханика

Переход из стеклообразного в высокоэластическое состояние (α -переход) в случае густосетчатых полимеров, синтезируемых радикальной полимеризацией, характеризуется чрезвычайно широкой переходной областью (иногда более 100°C). Для поликонденсационных густосетчатых полимеров на основе эпоксидных смол ширина этой области не превышает 15–30°C (рис. 1).

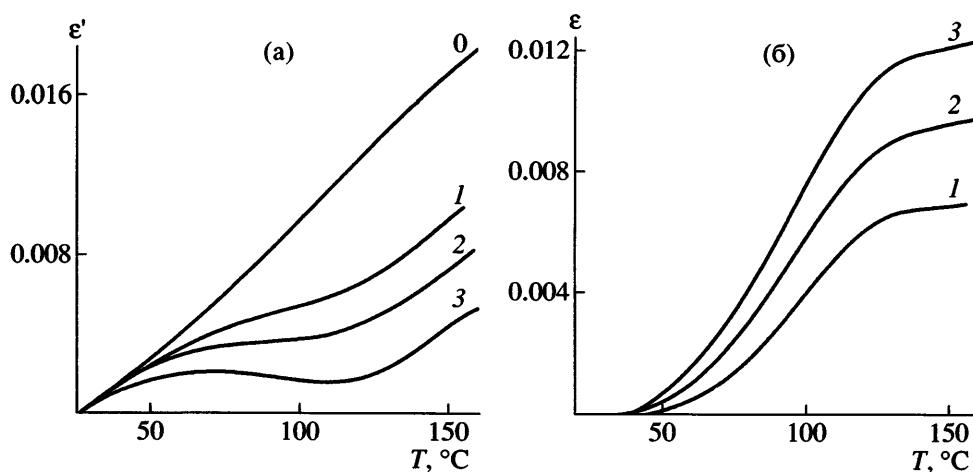


Рис. 2. Типичные интегральные термомеханические кривые (на примере гомополимера ТГМ-3) при скорости нагревания 5 град/мин и нагрузке $\sigma = 0$ (0), 100 (1), 200 (2) и 300 усл. ед. (3).

Это дает повод утверждать, что причиной уширения области α -перехода не может служить сам факт наличия густосетчатой структуры. До сих пор неясно, какие факторы определяют ширину переходной области. Мы полагали, что одним из таких факторов является микронеоднородность (на топологическом и морфологических уровнях), неизбежно возникающая в процессе трехмерной радикальной полимеризации. Можно считать, что наличие топологической неоднородности типа циклов различного размера (возникающих в результате внутрицепного сшивания) приводит к широкому набору топологических α -релаксантов, каждый из которых характеризуется собственной температурой размораживания T_{gi} . По-видимому, существование морфологической неоднородности способствует еще большему увеличению числа α -релаксантов, поскольку топологически идентичные α -релаксанты, находящиеся в морфологически различных микрообластях, могут иметь разную величину T_{gi} из-за различной плотности молекулярной упаковки в этих областях и, следовательно, молекулярной подвижности данного α -релаксанта. Такое предположение согласуется с данными работы [6], в которой методом парамагнитного зондирования было обнаружено, что спектр ЭПР нитроксильного зонда в густосетчатых метакрилатах представляет собой суперпозицию двух сигналов – широкого и узкого, свойственных соответственно стеклообразному и высокоэластическому состояниям зондируемой полимерной матрицы. При температурном сканировании происходит

перекачка интенсивности от одного сигнала к другому, что интерпретировано в рамках микрогетерогенной модели структуры густосетчатых метакрилатов, допускающей существование в широком температурном интервале $\Delta T = 50–100^\circ\text{C}$ микрообластей, находящихся в стеклообразном (широкий сигнал) и высокоэластическом (узкий сигнал) состояниях. При этом ширина ΔT определяется набором локальных температур стеклования T_{gi} микрообластей.

Поэтому не исключено, что ширина области α -перехода в случае густосетчатых макромолекулярных структур, синтезированных радикальной полимеризацией, в какой-то мере отражает их структурно-физические особенности. Это и послужило побудительной причиной экспериментального исследования ΔT_g .

На рис. 2 приведены типичные термомеханические кривые в координатах деформация–температура, исходные $\epsilon'(T)$ (рис. 2а) и скорректированные $\epsilon(T)$ (рис. 2б) с учетом теплового расширения.

Интегральные кривые $\epsilon(T)$ дифференцировали (рис. 3) и из полученных кривых $d\epsilon/dT$ для каждой нагрузки определяли нижнюю (T'_{g1}) и верхнюю (T'_{g2}) границы α -перехода. Температуру, соответствующую максимуму кривых, принимали за величину T'_g , что отвечает точке перегиба на интегральных кривых. В том случае, если величины T'_{g1} , T'_{g2} и T'_g зависели от нагрузки, проводили

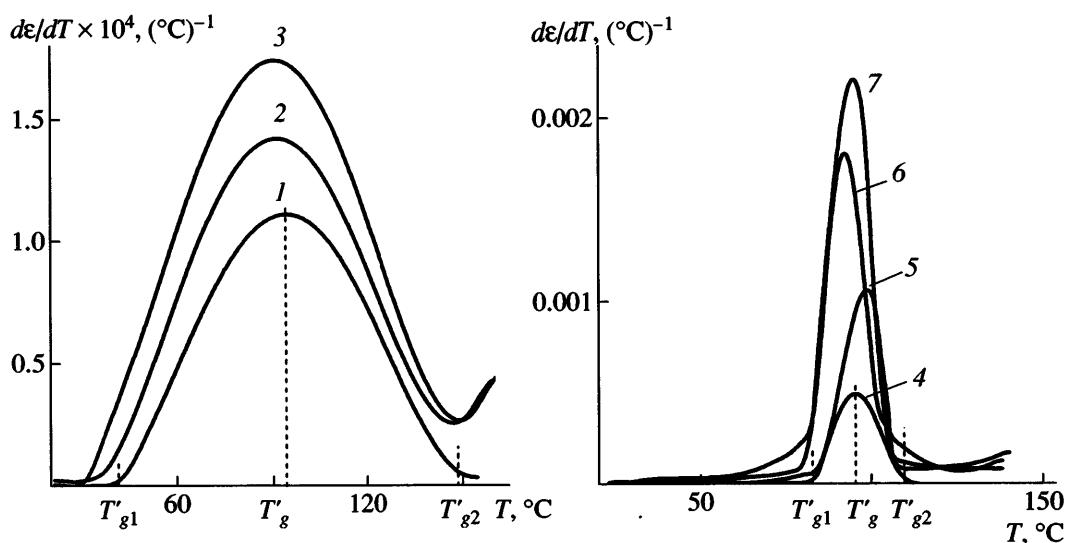


Рис. 3. Типичные дифференциальные термомеханические кривые при скорости нагревания 5 град/мин и постоянной нагрузке для образцов с максимальным (100%) и минимальным (0%) содержанием сеткообразующего сомономера M_1 – гомополимера ТГМ-3 (1–3) и гомополимера ММА (4–7). $\sigma = 100$ (1), 200 (2), 300 (3), 1 (4), 2 (5), 4 (6) и 10 усл. ед. (7).

экстраполяцию к нулевой нагрузке и определяли нижнюю (T_{g1}) и верхнюю (T_{g2}) границы α -перехода и температуру стеклования T_g . Если такой зависимости не наблюдалось, то за величины T_{g1} , T_{g2} и T_g принимали средние значения T'_{g1} , T'_{g2} и T'_g . На рис. 4 параметры T_{g1} , T_{g2} , T_g и ширина области α -перехода $\Delta T_g = T_{g2} - T_{g1}$ представлены как функция от состава сополимеров, сама область α -перехода показана штриховкой.

Общей закономерностью, отчетливо просматривающейся на рис. 4, является сужение переходной области с увеличением содержания M_2 в сополимерах. Однако темп такого сужения (наклон кривых ΔT_g) специфичен для каждого из M_2 . Монотонное сужение, пропорциональное составу ($d\Delta T_g/d[M_2] \approx \text{const}$), наблюдается лишь в случае сополимеров со стиролом. Для сополимеров с ММА монотонное сужение происходит до $[M_2] \approx 50$ мол. %, а затем $d\Delta T_g/d[M_2]$ резко возрастает. Для M_2 -БМА при $[M_2] \leq 25$ мол. % сужение практически отсутствует, а затем в интервале $[M_2] = 25$ –75 мол. % ΔT_g быстро уменьшается до предельного значения, отвечающего гомополимеру БМА. В случае ЛМА при его содержании в сополимере 50 мол. % область α -перехода сужается до величины, соответствующей гомополимеру M_2 . В случае БА и ВА имеется область составов сополимеров ($[M_2] = 25$ –50 мол. % для БА и 0–50 мол. %

для ВА), в которой с ростом содержания M_2 вместе сужения области α -перехода происходит ее расширение.

Следует отметить, что именно для этих сополимеров, судя по константам сополимеризации ($r_1 = 2$, $r_2 \geq 0.5$ для БА и $r_1 \geq 20$, $r_2 \geq 0.05$ для ВА) должна наблюдаться тенденция к образованию блоков в сополимерных цепях, по-видимому, доходящая в случае ВА до образования поливинилацетатных цепей, прививающихся к структуре сетчатого диметакрилата с образованием специфических блок-сополимеров типа “змейка в клетке”. Иначе говоря, в случае сополимеров ВА можно ожидать возникновения дополнительного источника формирования микроструктурной неоднородности как на топологическом (длинные привитые цепи), так и на морфологическом (обособление агрегатов поливинилацетатных цепей в виде полимера включения) уровнях. Не исключено, что именно это и является причиной расширения области α -перехода с увеличением содержания звеньев ВА в сетке.

Другой общей закономерностью является неаддитивность температур стеклования сополимеров (T_g) _{M_1, M_2} относительно соответствующих величин (T_g) _{M_1} и (T_g) _{M_2} для гомополимеров. В случае сополимеров с ММА и стиролом (T_g) _{M_1} и

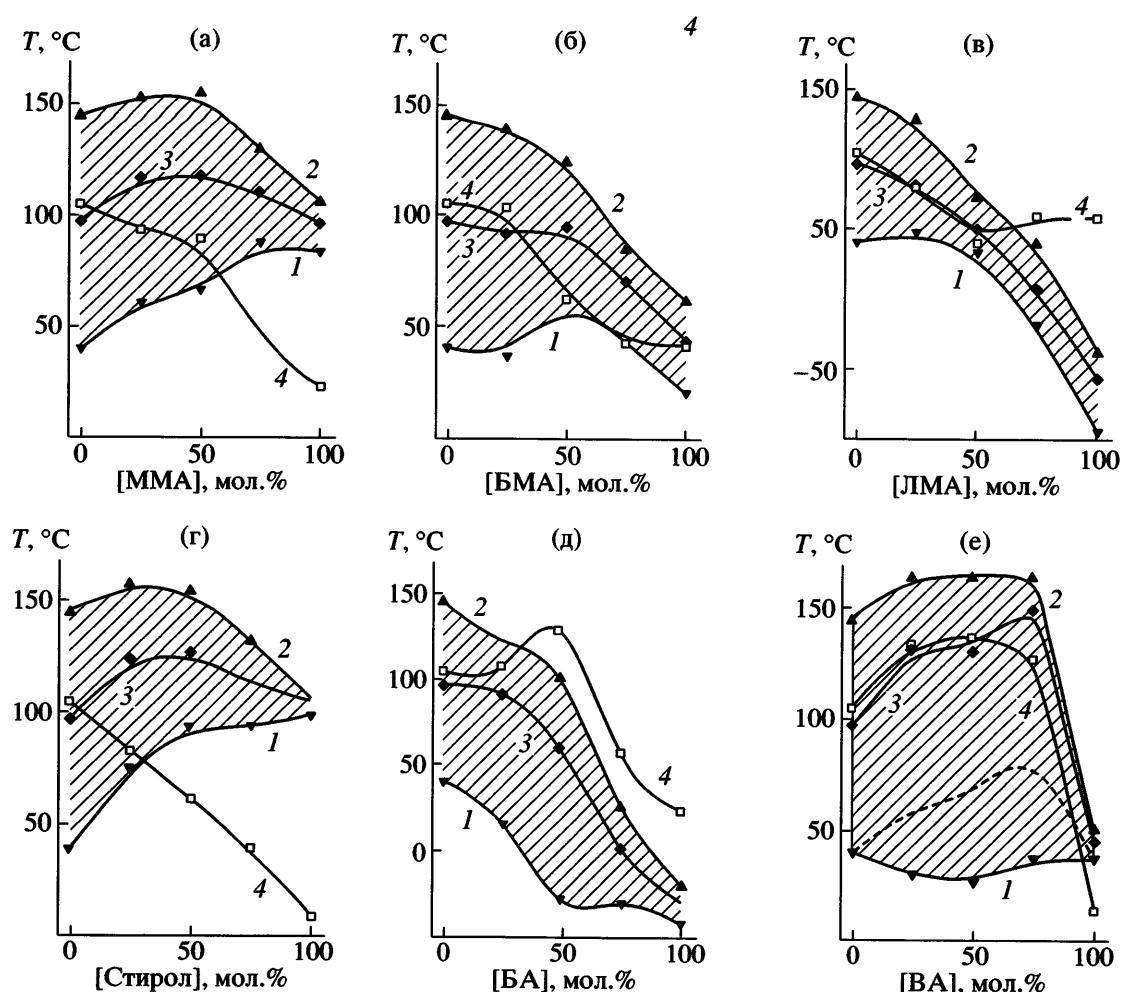


Рис. 4. Зависимость нижней (1) и верхней (2) границ α -перехода, температуры стеклования (3) и ширины переходной области ΔT_g (4) от состава сополимера ТГМ-3- M_2 для различных M_2 : ММА (а), БМА (б), ЛМА (в), стирола (г), БА (д) и ВА (е). Штриховая линия соответствует T_{g11} . Пояснения в тексте.

$(T_g)_{M_2}$ имеют близкие значения, а $(T_g)_{M_1, M_2}$ с повышением содержания M_2 в сополимерах возрастает (достигая максимума при $[M_2] = 25\text{--}50$ мол. %) до значений, превышающих на 10–20°C температуру стеклования гомополимеров M_1 и M_2 . Особенно ярко этот эффект проявляется в сополимерах с ВА, когда $(T_g)_{M_1} \gg (T_g)_{M_2}$: максимальная величина $(T_g)_{M_1, M_2} \approx 140^\circ\text{C}$ (достигающаяся при $[M_2] = 75$ мол. %) почти на 40°C выше, чем наивысшая температура стеклования для первого гомополимера $(T_g)_{M_1} \approx 100^\circ\text{C}$ и почти на 100°C превышает $(T_g)_{M_2} \approx 45^\circ\text{C}$. В предположении аддитивности именно для ВА из-за условия $(T_g)_{M_1} \gg (T_g)_{M_2}$ должен был бы наблюдаться обратный эффект –

резкое падение $(T_g)_{M_1, M_2}$ с ростом $[M_2]$. В сополимерах ТГМ-3-БМА, когда также имеет место неравенство $(T_g)_{M_1} \gg (T_g)_{M_2}$, неаддитивность также проявляется в довольно широком интервале $[M_2] = 0\text{--}50$ мол. %: $(T_g)_{M_1, M_2}$ в этом диапазоне не уменьшается с ростом содержания в сополимере БМА, имеющего низкую величину (43°C). Таким образом, наблюдается нетривиальное явление повышения теплостойкости сополимеров при увеличении содержания в них звеньев полимеров с более низкой теплостойкостью.

Анализ полученных результатов с позиций структурно-физических особенностей густосетчатых макромолекулярных структур, образующихся в процессах трехмерной радикальной сопо-

лимеризации, проведен с учетом следующих соображений.

В наибольшей степени с экспериментом согла-суется гипотеза, что очень широкий α -переход ($\Delta T_g \approx 100^\circ$) в случае густосетчатого гомополи-мера ТГМ-3 обусловлен соответствующим широ-ким набором α -релаксантов – элементарных фрагментов макромолекулярной сетки, размораживание которых необходимо для перехода из стеклообразного состояния в высокоэластичес-кое. Релаксанты различного типа имеют собст-венную температуру размораживания T_{g_i} в интер-вале стеклования от T_{g1} до T_{g2} . Величина $d\varepsilon/dT$ (рис. 3) в этом случае является мерой заселенности релаксантами каждой точки интервала стекло-вания, и абсцисса точки максимума на кривых $d\varepsilon/dT = f(T)$, выбираемая в качестве T_g , соответст-вует наиболее заселенной области в интервале α -перехода. Источником широкого набора α -релаксантов в случае полимера ТГМ-3 (типичного представителя обсуждаемых структур), по-види-мому, служат специфические структурные осо-бенности топологического и морфологического уровней [1, 2, 7]. На морфологическом уровне – это микroneоднородность [7], а на топологичес-ком – внутрицепные циклы различной конфи-гурации, образующиеся в ходе трехмерной ради-кальной полимеризации [1]. Есть основания пола-гать, что сополимеризация полифункциональных мономеров типа M_1 с обычными виниловыми мо-номерами M_2 с одной кратной связью в молекулах оказывает подавляющее действие на оба указан-ных выше источника широкого набора α -релак-сантов и таким образом суживает интервал α -пе-рехода. Действительно, образование малых цик-лов происходит в результате соединения соседних кратных связей, “подвешенных” к звеньям M_1 . При сополимеризации звенья M_2 , вклинивающие-ся между соседними звенями M_1 , увеличивают расстояние между “подвесками” и соответству-но снижают вероятность циклизации. А посколь-ку именно циклизованные макромолекулы слу-жат зародышами частиц микрогеля, снижается и уровень микрогетерогенности.

С учетом приведенных соображений обратим-ся к данным, представленным на рис. 4. В двух случаях (стирол и ММА) величины T_g для гомопо-лимеров M_1 и M_2 близки. Следовательно, наибо-льше представительные α -релаксанты имеют близ-кую “теплостойкость” (температурные области

наивысшей заселенности совпадают). При этом область α -перехода для гомополимера M_2 на-столько узкая (особенно для случая стирола) по сравнению с гомополимером M_1 , что все α -релак-санты в данном случае можно считать практиче-ски однотипными (обозначим их символом P_{M_2}). В гомополимере M_1 , кроме релаксантов типа P_{M_2} имеются еще значительно более “теплостойкие” (обозначим как $P_{M_1}^{\max}$ самые “теплостойкие” из них) и значительно менее “теплостойкие” ($P_{M_1}^{\min}$). Данные на рис. 4а, 4г позволяют судить о влиянии сополимеризации на “теплостойкость” релаксан-тов типа $P_{M_1}^{\min}$ (кривые 1) и $P_{M_1}^{\max}$ (кривые 2). Видно, что “теплостойкость” $P_{M_1}^{\min}$ резко возрастает с по-вышением содержания M_2 в сополимере (особен-но в случае стирола), и это увеличение продолжа-ется до эквимольного состава для стирола и до со-става 75 мол. % M_2 для ММА. Поскольку соотношение констант сополимеризации r_1 и r_2 таково, что стирол имеет тенденцию к чередова-нию звеньев в цепях ($r_1 \approx r_2 \approx 0.5$), а ММА – тенден-цию к статистическому распределению ($r_1 \approx r_2 \approx 1$), рост “теплостойкости” $P_{M_1}^{\min}$ можно отнести на счет топологического эффекта разъединения звеньев M_1 , несущих “подвешенные” двойные связи, с соответствующим уменьшением вероят-ности внутрицепной циклизации. Действительно, при чередовании звеньев их разъединение осуще-ствляется более эффективно, чем при статисти-ческом распределении. Если это так, то α -релак-санты типа $P_{M_1}^{\min}$ можно отождествить с фрагмен-тами сетки, включающими малые циклы. “Теплостойкость” α -релаксантов типа $P_{M_1}^{\max}$ с уве-личением содержания звеньев M_2 в сополимерах тоже возрастает, хотя и не так сильно, как в слу-чае $P_{M_1}^{\min}$. С чисто топологических позиций это не-объяснимо, поскольку формально появляется нов-ая группа α -релаксантов с “теплостойкостью” более высокой, чем у самых “теплостойких” α -релаксантов обоих гомополимеров. Топологи-ческий эффект должен был быть обратным – с повышением содержания M_2 номинальная густо-та сетки уменьшается и молекулярная подвиж-ность увеличивается. В работе [8] показано, что

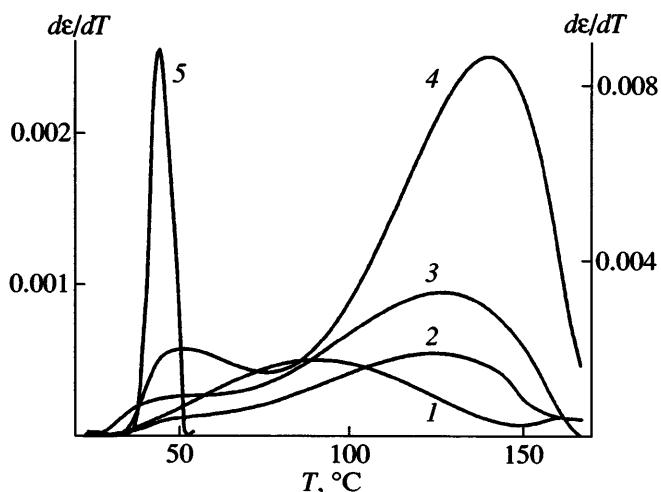


Рис. 5. Дифференциальные термомеханические кривые при скорости нагревания 5 град/мин и постоянной нагрузке для сополимеров ТГМ-З-ВА с содержанием ВА 0 (1), 25 (2), 50 (3), 75 (4) и 100 мол. % (5).

масштабы влияния густоты сетки на величину T_g достаточно велики. По-видимому, следует полагать, что в данном случае эффективная густота сетки значительно ниже номинальной из-за циклизации, и поэтому сополимеризация, препятствуя циклизации, может приводить даже к увеличению эффективной густоты сетки (по крайней мере в микрообъемах, заселенных α -релаксантами типа $P_{M_1}^{\max}$). Далее, следуя изложенным выше исходным соображениям, можно полагать, что начиная с некоторого содержания M_2 , когда вклад циклизации становится незначительным, преобладающим эффектом станет уменьшение объемной концентрации узлов сетки из-за разбавления сеткообразующего мономера M_1 несеткообразующим M_2 , и “теплостойкость” $P_{M_1}^{\max}$ начнет понижаться.

Принимая во внимание морфологическую специфику [1, 2, 7] исследуемых объектов, можно полагать, что α -релаксанты типа $P_{M_1}^{\min}$ и $P_{M_1}^{\max}$ находятся в структурно различных микрообластях: $P_{M_1}^{\max}$ в более густосетчатых (частички микрогеля), а $P_{M_1}^{\min}$ в промежутках с разреженной сеткой (структурные дефекты). При чередовании или статистическом распределении звеньев сополимеризации сглаживает указанные структурные

различия за счет уменьшения вероятности циклизации и соответственно снижения степени микрогетерогенности. Это также способствует сужению области α -перехода. Разделить топологический и морфологический вклады в данном случае не представляется возможным, значит, следует считаться с обоими. Была сделана попытка оценить масштабы морфологического вклада путем перевода процесса трехмерной радикальной полимеризации в режим “живых” цепей [9]. В данном случае, как и при сополимеризации, сглаживаются структурные различия. Оказалось, что на ширину области стеклования это практически не повлияло. Отсюда следует, что главным источником широкого набора α -релаксантов является топологический – многообразие конфигураций циклов.

В случае, когда M_2 – это БМА, величины T_g гомополимеров различаются настолько сильно, что закономерности, отчетливо проявляющиеся в случаях, когда M_2 – это стирол или ММА, оказываются замаскированными вкладом α -релаксантов P_{M_2} с очень низкой “теплостойкостью”, связанный с объемистым фрагментом – C_4H_9 . Поэтому T_{g2} начинает снижаться уже при малом содержании M_2 , а для T_{g1} просматривается область, в которой сополимеризация ликвидирует α -релаксанты $P_{M_1}^{\min}$ с самой низкой “теплостойкостью”, предположительно, за счет ликвидации самих малых циклов.

Из рис. 4в видно, что в случае сополимеров с ЛМА из-за еще более низкой T_g , чем для БМА, маскирующий вклад релаксантов P_{M_2} увеличивается еще больше, поэтому предполагаемый эффект ликвидации самых малых циклов за счет экранирующего действия звеньев ЛМА заметен лишь в интервале 0–25 мол. % и только на нижней границе: в этом интервале T_{g1} не падает с ростом [ЛМА].

В сополимерах с ВА сетчатая структура трансформируется кардинально. Наличие в сетке длинных привитых цепей ПВА, образующихся на глубоких стадиях процесса сополимеризации, проявляется на термомеханических кривых в виде отдельной области стеклования, соответствующей гомополимеру ПВА (рис. 5). Совпадение двух фактов – образования необычной топологи-

ческой структуры и появления необычных свойств у сополимера ТГМ-3-ВА, на наш взгляд, является не случайным, а свидетельствует о решающей роли именно топологического фактора.

Как и следовало ожидать, в данном случае практически полностью отсутствует другой топологический эффект – влияние сополимеризации на процесс циклизации, наблюдавшийся для стирола и метакрилатов. Об этом свидетельствует отсутствие сужения области стеклования вплоть до самого высокого содержания M_2 в сополимере. Более того, наблюдалось расширение интервала ΔT_{g12} , которое происходило как за счет снижения T_{g1} , так и вследствие повышения T_{g2} . Понижение T_{g1} можно объяснить лишь нетривиальным образом, если полагать, что появление новой группы α -релаксантов с очень низкой температурой размораживания (на $\sim 10^\circ\text{C}$ ниже, чем у ПВА) связано с особой упаковкой цепей ПВА в матрице полимера ТГМ-3 (более рыхлой, чем у гомополимера ВА). По мере увеличения содержания ВА в сополимере размеры микрообластей, состоящих из ПВА, возрастают, и упаковка цепей ПВА в матрице становится такой же, как и в гомополимере: величина T_{g1} повышается (рис. 4e) до значения, отвечающего нижней границе области стеклования ПВА. Справедливость такой трактовки подтверждается ходом кривой T_{g11} (штриховая линия на рис. 4e), представляющей собой нижнюю границу области стеклования сополимеров, полученную при отбрасывании низкотемпературной части интервала стеклования, связанной с размораживанием цепей ПВА. По физическому смыслу T_{g11} – нижняя граница интервала стеклования матрицы гомополимера ТГМ-3, и она повышается с увеличением содержания ВА. Одновременно растет и верхняя граница, T_{g2} . Следовательно, ВА каким-то образом все же существенно модифицирует матрицу, несмотря на его сополимеризационную инертность. Вероятнее всего, что ВА в ходе сополимеризации играет роль временного пластификатора, облегчающего протекание релаксационных процессов при формировании густосетчатой структуры и таким образом обеспечивающего более совершенную молекулярную упаковку ее фрагментов. А упаковка цепей ПВА, формирующихся в условиях жесткой матрицы, наоборот, оказывается недостаточно совершенной.

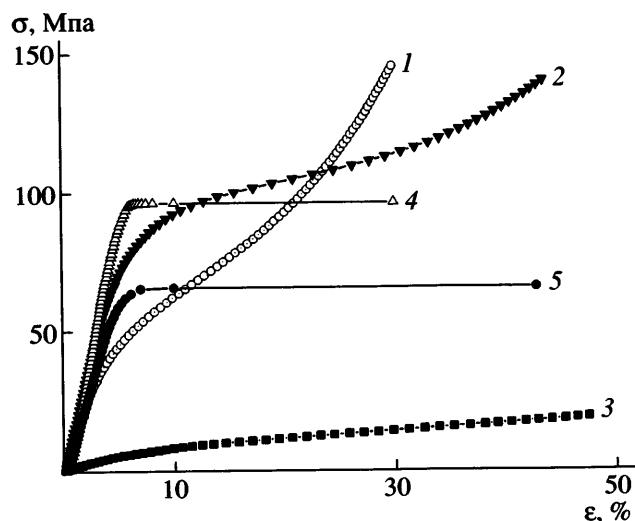


Рис. 6. Типичные кривые для одноосного сжатия для образцов с максимальной концентрацией узлов химической сетки ТГМ-3 (1) и образцов с минимальной концентрацией узлов физической сетки MMA (2), БМА (3), стирола (4), ВА (5). $T = 23 \pm 1^\circ\text{C}$, $\dot{\epsilon} \equiv 10^{-4}\text{с}^{-1}$.

Сополимеры с ВА (рис. 4д) качественно аналогичны сополимерам с ВА по тенденции к образованию блоков M_2 (количественно, судя по величинам r_1 и r_2 , эта тенденция выражена значительно слабее), но T_g полибутилакрилата значительно ниже T_g поливинилацетата. Поэтому зависимости T_g , ΔT_g , T_{g1} , и T_{g2} от состава на рис. 4д качественно более близки к кривым на рис. 4е, чем к данным для мономера-аналога БМА (по величине алкильного заместителя – C_4H_9), представленным на рис. 4б, что также согласуется с соображениями,ложенными нами в основу интерпретации рассмотренных выше результатов.

Физико-механические свойства сополимеров

Физико-механические свойства сополимеров были изучены в режиме одноосного сжатия. В этих условиях минимизируется вероятность преждевременного разрушения материала путем зарождения магистральной трещины на случайном дефекте, в результате чего удалось осуществить глубокое деформирование, включающее переход в вынужденно-эластическое состояние. Типичные кривые напряжение σ –деформация ϵ представлены на рис. 6.

Во всех случаях в достаточно широком интервале деформаций от 0 до ϵ_1 соблюдается закон Гу-

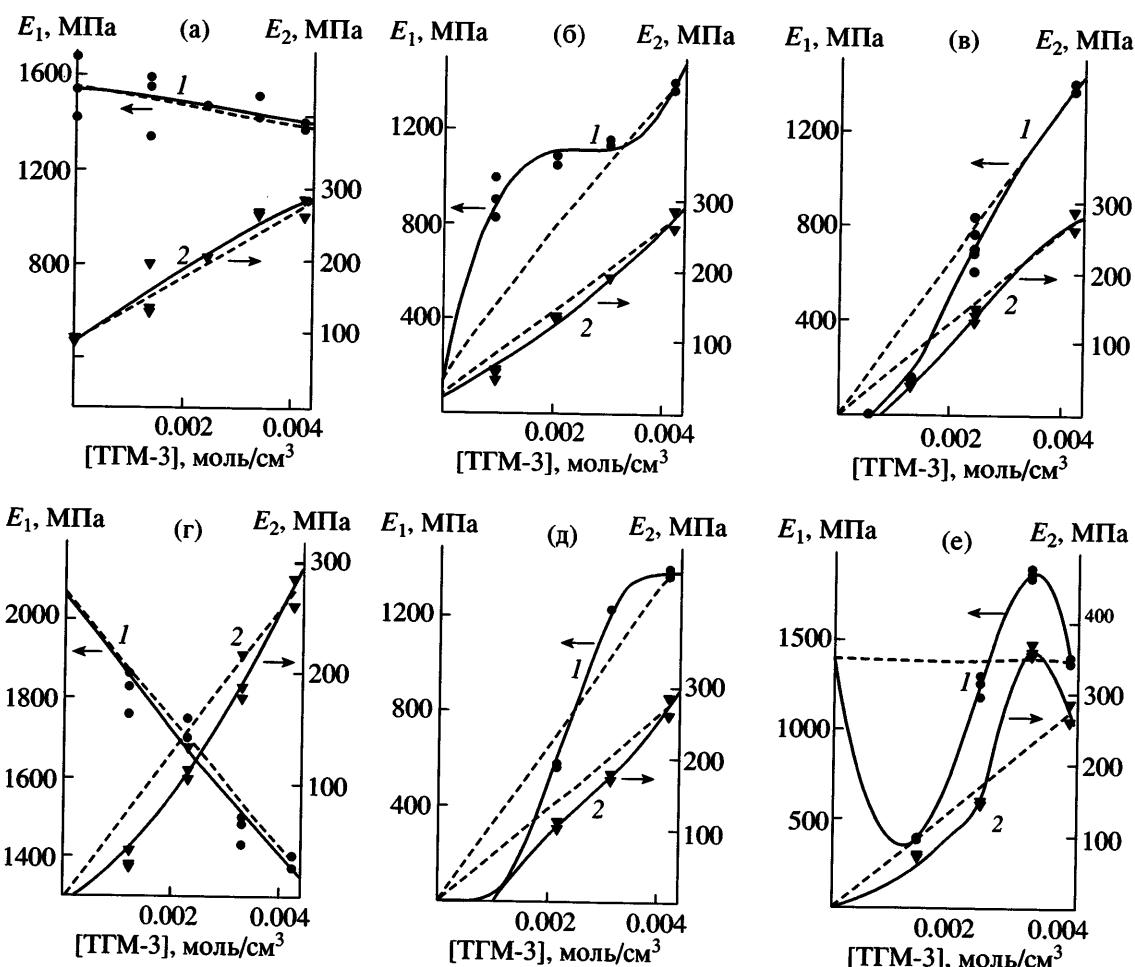


Рис. 7. Модули упругости в стеклообразном (1) и вынужденно-эластическом (2) состояниях при деформировании в режиме одноосного сжатия для сополимеров ТГМ-3 с ММА (а), БМА (б), ЛМА (в), стиролом (г), БА (д), ВА (е). $T = 23 \pm 1^\circ\text{C}$. Штриховые линии рассчитаны в предположении аддитивных вкладов модулей обоих гомополимеров; сплошные линии – экспериментальные зависимости.

ка (линейный участок с наклоном E_1), отклонение от которого, начинающееся в точке σ_1 , ϵ_1 , суть начало области перехода в вынужденно-эластическое состояние завершающегося в точке σ_2 , ϵ_2 . Далее наблюдается второй линейный участок с наклоном E_2 . По физическому смыслу E_1 – это модуль упругости в стеклообразном состоянии, а E_2 – модуль упругости в вынужденно-эластическом.

Параметры E_1 , E_2 , σ_1 , σ_2 , критическое напряжение $\sigma_k = \sigma_1 + 0.5(\sigma_2 - \sigma_1)$ и ширина перехода в вынужденно-эластическое состояние $\Delta\sigma_{\text{в.э.}} = \sigma_2 - \sigma_1$ для изученных сополимеров представлены на рис. 7 и в таблице. Переходная область из стеклообразного в вынужденно-эластическое состояние показана штриховкой на рис. 8.

Судя по данным рис. 7 и 8, перечисленные параметры чрезвычайно чувствительны не только к составу сополимеров, но и к типу мононенасыщенного (несеткообразующего) мономера M_2 . Особенно отчетливо это проявляется на рис. 7, зависимости модулей упругости E_1 и E_2 от состава изменяются от монотонных кривых, близких к прямым линиям (M_2 – стирол и ММА), до S-образных кривых (M_2 – БМА, ЛМА и БА) и кривых с точками экстремумов (M_2 – ВА). *A priori* природа M_2 может влиять как на топологическую структуру сополимеров (в соответствии с численными значениями r_1 и r_2), так и на морфологическую (благодаря различиям центров потенциальных межмолекулярных взаимодействий (ММВ), содержащихся в молекулах M_2). В топологическом аспекте все три метакрилата (ММА, БМА и ЛМА) идентичны из-за идентичности r_1 и r_2 , рав-

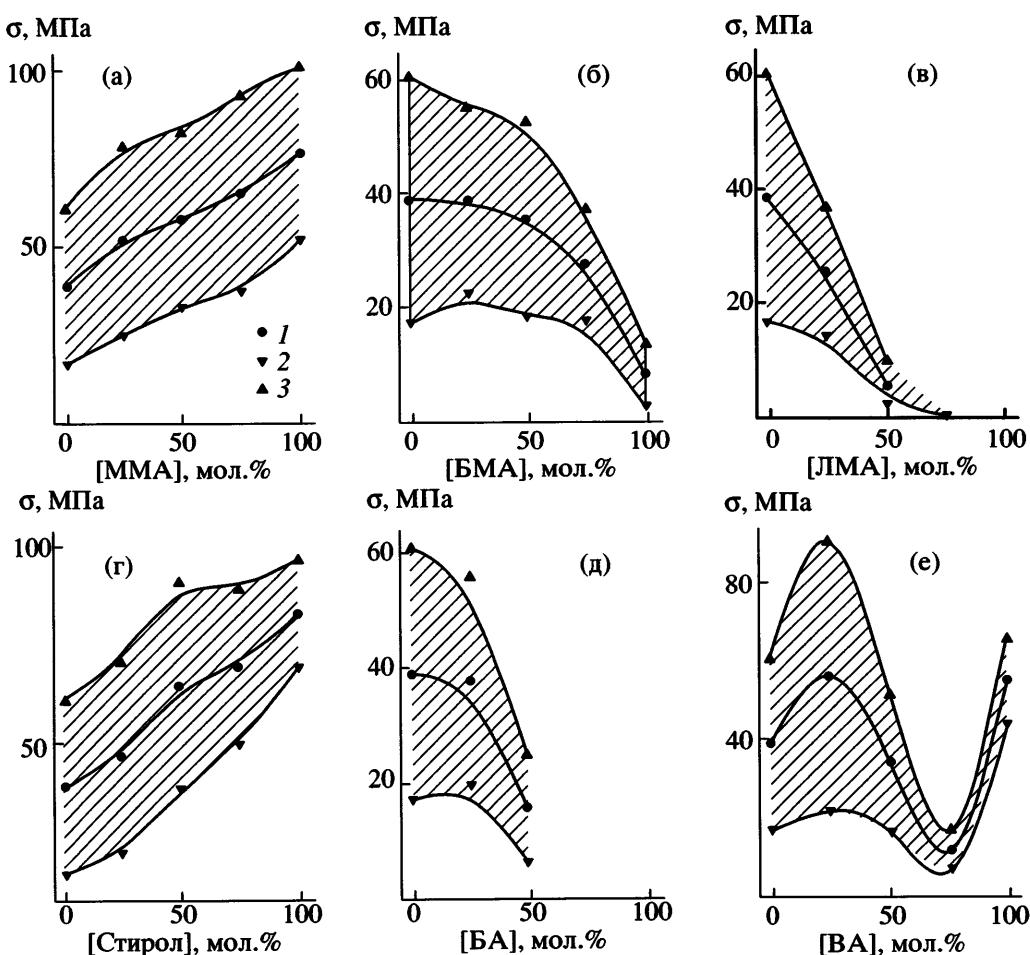


Рис. 8. Критическое напряжение σ_c (1), нижняя (2) и верхняя (3) границы области перехода в вынужденно-эластическое состояние при деформировании в режиме одноосного сжатия в зависимости от состава сополимера ТГМ-3 с MMA (а), БМА (б), ЛМА (в), стиролом (г), БА (д) и ВА (е). $T = 23 \pm 1^\circ\text{C}$, $\dot{\epsilon} \approx 10^{-4}\text{s}^{-1}$.

ных между собой и близких к единице, что обеспечивает статистическое распределение их звеньев в сополимерах; стирол отличается тенденцией к чередованию звеньев в сополимерных цепях с ТГМ-3 ($r_1 \approx r_2 \approx 0.5$); БА и особенно ВА резко отличаются от других М₂ склонностью к образованию в сополимерных цепях длинных последовательностей звеньев М₂ (блоков). В морфологическом аспекте следует принимать во внимание различие центров ММВ в М₂ разных типов: в метакрилатах, БА и ВА сильным центром ММВ является диполь сложноэфирной группы (энергия диполь-дипольного взаимодействия этих групп, оцененная по теплоте испарения [10], составляет $E_{\text{ММВ}} = 17.2$ кДж/моль). В них есть также слабое дисперсионное взаимодействие углеродных групп СН ($E_{\text{ММВ}} \approx 2.1$ кДж/моль), суммирующееся в длинных алкильных заместителях в БМА, БА и

особенно в ЛМА вследствие кооперирования слабых центров с образованием более сильного (с $E_{\text{ММВ}} = n \times 2.1$ кДж/моль, где n – число связей С–Н в алкиле). В стироле бензольные кольца при ко-планаарном взаимном расположении способны к очень сильному обменному взаимодействию с $E_{\text{ММВ}} = 32.6$ кДж/моль. В случае М₂–ВА имеются данные, свидетельствующие о способности сложноэфирных диполей в длинных последовательностях М₂ к достаточно сильным кооперативным ММВ. Интенсивность и тип ММВ при формировании морфологической структуры полимерных тел играют существенную (часто решающую) роль, особенно в процессах трехмерной радикальной полимеризации, где основным морфологическим элементом являются микрогетерогенные частицы ("зерна"), формирующиеся в ре-

Физико-механические свойства сополимеров ТГМ-3- M_2 ($T = 23^\circ\text{C}$)

M_2	[M_1], мол. %	Конверсия, %	$E_1 \times 10^{-2}$, МПа	$E_2 \times 10^{-2}$, МПа	E_1/E_2	ε_1 , %	σ_1 , МПа	ε_2 , %	σ_2 , МПа	σ_k , МПа	$\Delta\sigma_{\text{в.э.}}$, МПа
MMA	0	95	15.5	0.91	17.0	3.51	51.8	16.8	101.1	76.4	49.3
	26	92	15.7	1.32	11.9	2.35	37.0	13.3	93.1	65.0	56.1
	50	87	14.0	2.01	6.96	2.36	32.9	11.4	82.6	57.7	49.7
	75	84	14.6	2.64	5.53	1.70	24.7	10.2	78.6	51.6	53.9
	100	82	13.8	2.74	5.05	1.31	16.9	9.62	60.8	38.8	43.9
БМА	0	100	1.53	0.27	5.73	1.45	2.22	24.7	13.8	8.0	11.6
	25	97	9.08	0.54	16.8	2.03	17.3	12.5	37.1	27.2	19.8
	52	87	10.7	1.35	7.93	1.72	18.1	11.1	52.6	35.3	34.5
	75	85	11.5	1.91	6.02	1.91	22.0	9.61	55.0	38.5	33.0
	100	82	13.8	2.74	5.05	1.31	16.9	9.62	60.8	38.8	43.9
ЛМА	25	95	0.061	—	—	1.77	0.27	—	—	—	—
	50	94	1.46	0.43	3.39	1.61	2.22	9.85	8.29	5.25	6.07
	75	92	7.45	1.38	5.40	2.03	14.2	9.63	37.1	25.6	22.9
	100	82	13.8	2.74	5.05	1.31	16.9	9.62	60.8	38.8	43.9
	Стирол	0	97	20.7	0.002	8821	3.27	68.8	6.3	96.0	82.4
БА	25	89	18.4	0.27	68.1	2.72	49.3	11.8	88.8	69.0	39.5
	50	90	17.3	1.17	14.8	2.2	38.0	11.6	90.7	64.3	52.7
	75	84	14.7	1.94	7.58	1.54	22.1	9.90	70.7	46.4	48.6
	100	82	13.8	2.74	5.05	1.31	16.9	9.62	60.8	38.8	43.9
	VA	25	89	0.11	—	—	—	—	—	—	—
VA	51.5	93	5.73	1.06	5.41	1.14	6.08	9.08	24.7	15.4	18.6
	75	87	12.3	1.75	7.03	1.69	19.4	10.1	55.7	37.5	36.3
	100	82	13.8	2.74	5.05	1.31	16.9	9.62	60.8	38.8	43.9
	0	95	14.0	0.002	8218	3.12	43.6	9.7	65.8	54.7	22.2
	25	89	3.89	0.72	5.40	1.75	6.8	8.86	16.9	11.8	10.1
	50	88	12.5	1.49	8.37	1.35	16.2	9.63	51.6	33.9	35.4
	75	88	18.8	3.61	5.21	1.22	21.6	10.3	90.3	55.9	68.7
	100	82	13.8	2.74	5.05	1.31	16.9	9.62	60.8	38.8	43.9

зультате микрофазного расслоения реакционной системы [1, 2].

Поскольку и топологический, и морфологический факторы влияют друг на друга при варьировании состава исходной смеси сомономеров M_1 и M_2 , структурно-физические особенности сополимеров и соответственно их физико-механические свойства практически непредсказуемы.

Действительно, при варьировании состава исходной смеси достоверно предсказуемым являются лишь два топологических параметра: номинальная среднеобъемная концентрация узлов химичес-

кой сетки v_x (равная исходной концентрации сеткообразующего мономера M_1) и распределение звеньев M_1 и M_2 в цепях (определенное составом исходной смеси и численными величинами r_1 и r_2). При этом достоверный прогноз распределения возможен лишь на самых начальных стадиях процесса трехмерной радикальной сополимеризации при конверсии $C \leq 10\%$, так как с увеличением C из-за перехода реакций роста цепей в диффузационную область величины r_1 и r_2 будут определяться уже не реакционной способностью двойных связей мономеров и соответствующих

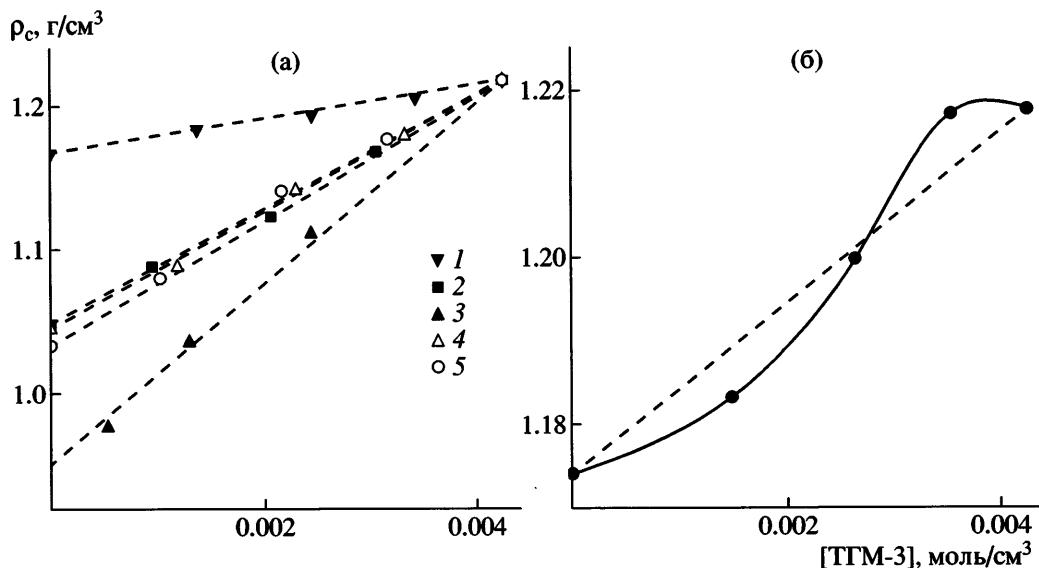


Рис. 9. Экспериментальные (точки) и рассчитанные с учетом аддитивности (штриховые прямые) зависимости плотности сополимеров ТГМ-3-М₂ от концентрации ТГМ-3 для различных М₂. а: 1 – ММА, 2 – БМА, 3 – ЛМА, 4 – стирол, 5 – БА; б: ВА.

свободных радикалов, а их коэффициентами диффузии, как было показано в работе [11].

Состав сополимера и вид функции распределения звеньев М₁ и М₂, каждое из которых является носителем разных центров ММВ, определяют интенсивность взаимодействия цепей (среднеобъемную концентрацию узлов физической сетки v_{ϕ} [12]), контролирующую в свою очередь процессы агрегации цепей в частицы микрогеля и их дальнейшее превращение в микрогетерогенную структуру, состоящую из плотных “зерен” и рыхлых прослоек [1, 2]. Параметры такой структуры (функция распределения зерен по размерам, толщина рыхлых прослоек) оказывают непосредственное влияние на физико-механические, диффузионно-сорбционные и другие свойства. Кроме того, морфологические образования, частицы микрогеля являются в ходе трехмерной радикальной полимеризации диффузионно-контролируемыми микрореакторами [1, 2], в которых диффундирующие извне мономеры формируют определенную топологическую структуру в зависимости от типа микрореактора. Таким путем осуществляется взаимовлияние топологического и морфологического факторов.

Данные, представленные на рис. 7, 8, 9 и в таблице, отчетливо отражают сложности, перечисленные выше. На рис. 7 штриховыми линиями

представлены гипотетические линии, соответствующие ситуации аддитивных вкладов модулей упругости гомополимеров М₁ и М₂, когда каждый из вкладов пропорционален содержанию мономера в исходной смеси.

В случае сополимеров со статистическим и чередующимся распределением звеньев, имеющих один центр ММВ на звено (М₂ – ММА, рис. 7а и стирол, рис. 7г), зависимости E_1 и E_2 от состава близки к штриховым линиям, особенно для MMA. В случае сополимеров с БМА (рис. 7б) распределение также статистическое ($r_1 \approx r_2 \approx 1$), но звенья М₂ имеют по два центра ММВ – диполь сложноэфирной группы и алкил с семью связями С–Н, способными к кооперативному ММВ [13]. Этот второй центр, по-видимому, служит фактором, способствующим микрофазному разделению, что приводит к морфологическому отличию от MMA-сополимеров. Подтверждением может служить сополимерная система с ЛМА, где алкильный кооперативный центр ММВ еще сильнее (число связей С–Н в нем в 3.5 раз больше, чем в алкильном заместителе в БМА) и где микрофазное расслоение удается наблюдать визуально как помутнение, сначала слабое (при низких содержаниях ЛМА), затем более сильное (при средних составах) с последующим просветлением вновь при больших содержаниях звеньев ЛМА в сополимере.

В случае сополимеров с БА (рис. 7д) и особенно с ВА (рис. 7е) воздействие на свойства сополимеров возможно также и из-за появления яркой топологической особенности – блоков M_2 в случае БА ($r_1 \approx 2$; $r_2 \approx 0.5$) и более длинных блоков и привитых цепей в случае ВА ($r_1 \approx 20$; $r_2 \approx 0.05$). Понятно, что это является причиной отличия сополимеров с БА от сополимеров с БМА (ср. рис. 7д и 7б) и сополимеров с ВА от всех остальных. В последнем случае существенное отличие наблюдается для зависимостей от состава модулей упругости (кривые с точками экстремумов, рис. 7е), верхней и нижней границ (σ_1 и σ_2) перехода в вынужденно-эластическое состояние, критического напряжения перехода σ_k (рис. 8е), плотности (рис. 9). Факт наличия у сополимеров с ВА особой морфологической структуры, включающей агрегаты поливинилацетатных блоков и цепей, достаточно убедительно подтверждается существованием двух α -переходов (рис. 5), один из которых по положению на температурной шкале идентичен α -переходу для гомополимера ВА, причем его интенсивность возрастает с увеличением содержания ВА в исходной мономерной смеси. Первопричиной такой морфологической особенности несомненно служит особенность топологическая – наличие длинных блоков и привитых цепей, способных к агрегации в густосетчатой полимерной матрице.

Подводя итог проведенным исследованиям, необходимо отметить следующее. Процессы образования густосетчатых макромолекулярных структур путем радикальной полимеризации полифункциональных мономеров и олигомеров уже достаточно хорошо изучены (см. аналитические обзоры [1, 2]). К настоящему моменту разработана теория трехмерной полимеризации, пригодная для целенаправленного синтеза полимеров с прогнозируемыми свойствами. Однако трехмерная радикальная сополимеризация полиненасыщенных мономеров (олигомеров) с обычными моненасыщенными мономерами в систематическом аспекте до сих пор была практически не исследована. Систематическое изучение с использованием представительного набора объектов проведено в этой области впервые. Оказалось, что сополимеризация привносит необычные и заранее непредсказуемые особенности как в кинетику процесса (кинетические результаты изложены в работе [3]), так и в свойства образующихся сопо-

лимеров. Результаты указанной работы и настоящего сообщения существенно дополняют и развиваются представления о трехмерной радикальной полимеризации и пригодны для использования в качестве базовых данных в области дизайна сетчатых макромолекулярных структур методом трехмерной радикальной сополимеризации.

Авторы выражают благодарность Б.А. Розенбергу за полезные замечания, сделанные при обсуждении результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Королев Г.В. // Успехи химии. 2003. Т. 72. № 3. С. 222.
2. Korolev G.V., Bubnova M.L. // e-Polymers. 2002. № 30.
3. Королев Г.В., Бубнова М.Л., Махонина Л.И., Бакова Г.М. // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 7. С. 1086.
4. Торопцева А.М., Белогородская К.В., Бондаренко В.М. // Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений / Под ред. Николаева А.Ф. Л.: Химия, 1972.
5. Houben-Weyl. Methoden der Organischen Chemie. Stuttgart: Georg Thieme Verlag, 1955. В. 3/1. S. 188.
6. Лагунов В.М., Березин М.П., Голиков И.В., Королев Г.В. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 12. С. 2747.
7. Королев Г.В., Могилевич М.М., Голиков И.В. Сетчатые полиакрилаты: микрогетерогенные структуры, физические сетки, деформационно-прочностные свойства. М.: Химия, 1995.
8. Иржак В.И., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С. Сетчатые полимеры. Синтез, структура, свойства. М.: Наука, 1979.
9. Королев Г.В., Бакова Г.М., Березин М.П., Марченко А.П., Махонина Л.И. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 1. С. 33.
10. Абрамзон А.А. Поверхностно-активные вещества. Л.: Химия, 1981.
11. Королев Г.В., Батурина А.А., Березин М.П., Курмаз С.В. // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 4. С. 656.
12. Иржак В.И., Королев Г.В., Соловьев М.Е. // Успехи химии. 1997. Т. 66. № 2. С. 179.
13. Королев Г.В., Могилевич М.М., Ильин А.А. Ассоциация жидких органических соединений: влияние на физические свойства и полимеризационные процессы. М.: Мир, 2002.

Mechanical and Thermomechanical Properties of Densely Crosslinked Polymers Based on Triethylene Glycol Dimethacrylate Copolymers

G. V. Korolev, M. L. Bubnova, L. I. Makhonina, and G. M. Bakova

*Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
ul. Akademika Semenova 1, Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia*

Abstract—The mechanical (uniaxial compression at a low strain rate of $\dot{\epsilon} \leq 10^{-4}$ s⁻¹) and thermomechanical properties of triethylene glycol dimethacrylate (M_1) copolymers with vinyl monomers (M_2) were studied and rationalized by means of the program developed earlier for identification of structural and physical features of macromolecular networks. The copolymer composition for each monomer pair was varied over the entire range of 0–100 mol % with a step size of 25 mol %. As M_2 , monomers that ensure different types of unit distribution in chains were selected: alkyl methacrylates (random distribution), styrene (unit alternation tendency), butyl acrylate (block formation tendency), and vinyl acetate (tendency to form chains that are enriched initially in M_1 and finally, as M_1 is consumed, in M_2). To reveal the possible shielding effect capable of lowering the likelihood of the side process of intrachain crosslinking (cyclization), alkyl methacrylates with different degree of bulkiness of the alkyl radical—methyl, butyl, and lauryl—were used. A systematic study of this representative set of test compounds showed that copolymerization imparted unusual and a priori unpredictable properties to the copolymers formed.