

УДК 541(64+128):539.2

## ВЛИЯНИЕ СОПОЛИМЕРОВ РАЗВЕТВЛЕННОГО СТРОЕНИЯ НА КИНЕТИКУ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ММА, СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПОЛИМЕРОВ<sup>1</sup>

© 2008 г. С. В. Курмаз, И. С. Кочнева, Е. О. Перепелицина,  
М. Л. Бубнова, В. В. Ожиганов

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

Поступила в редакцию 20.09.2007 г.  
Принята в печать 27.02.2008 г.

Показано, что радикальная полимеризация MMA в присутствии разветвленных ПММА различного состава и строения носит трехмерный характер. Разветвленные ПММА, содержащие реакционноспособные связи C=C, выступают в роли слабых сшивающих агентов; образующиеся в их присутствии полимеры представляют собой редко сшитые макромолекулярные структуры. Кинетика полимеризации MMA в присутствии разветвленных ПММА, а также структура и свойства образующихся полимеров определяются содержанием в исходной мономер-полимерной смеси разветвленных ПММА, их строением и физико-химическими характеристиками.

### ВВЕДЕНИЕ

Современные полимерные материалы часто содержат полимеры разветвленного строения в качестве модифицирующих или функциональных добавок [1]. Наиболее востребованы разветвленные полимеры на основе мультифункциональных метакрилатов и стиролов, которые содержат реакционноспособные связи C=C и могут отверждаться с образованием сетчатых макромолекулярных структур. Полимеры с разветвленной структурой зарекомендовали себя как эффективные модификаторы понижения вязкости исходных композиций, предназначенных для фотоотверждения с целью получения тонкослойных покрытий. Обнаружено, что в их присутствии уменьшается ингибирующее действие кислорода воздуха на процессы фотоотверждения; эти полимеры понижают уровень внутренних напряжений в полимерных покрытиях.

Разветвленные полимеры могут быть весьма перспективными для решения проблемы замедления фотохимических превращений фотохром-

ных соединений в стеклообразных полимерных средах [2]. Введение в жесткую полимерную матрицу разветвленных полимеров, способных сорбировать “гостевые” молекулы, в частности молекулы фотохромных веществ, с образованием соответствующих наноконтейнеров [3], равномерно распределенных в объеме полимерной матрицы, позволяет создать в ней наноразмерные очаги с повышенной молекулярной подвижностью, в которых иммобилизованы молекулы фотохрома. Для этих целей могут быть использованы разветвленные ПММА (ПММА\*), синтезированные трехмерной радикальной сополимеризацией MMA с диметакрилатами различного строения в присутствии агента передачи цепи [4]. Об уровне молекулярной подвижности макромолекул ПММА\* судили по температуре стеклования, которая зависит от содержания в полимере звеньев разветвляющего агента, передатчика цепи, а также их строения и химической природы [5]. По сравнению с линейным ПММА величина  $T_c$  в зависимости от строения ПММА\* может снижаться более чем на 40°C.

Другое важное условие применения ПММА\* для локальной модификации стеклообразного полимера – отсутствие его отрицательного влияния на структурно-физические и оптические свойства исходного полимера. Однако вопрос о

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 06-03-33018) и Программы фундаментальных исследований Отделения химии и наук о материалах РАН (программа № 8).

E-mail: skurmaz@icp.ac.ru (Курмаз Светлана Викторовна).

**Таблица 1.** Физико-химические характеристики ПММА\*, использованных в качестве добавок при полимеризации ММА

Сополимер	Состав	$M_n \times 10^{-3}$	[C=C], моль/кг	$T_c^*$	$[\eta]$ , дл/г	$A^{**}$
ММА–ДМЭГ–ДТ	100 : 2 : 2	3.7	1.80	98	0.071	0.0077
	100 : 15 : 15	4.5	0.69	66	0.094	0.0070
	100 : 21 : 21	7.2	0.52	67	0.115	0.0063
ММА–ДМТЭГ–ДТ	100 : 12 : 12	1.4	1.50	60	0.041	0.0040

\* Измерена методом ДСК [5].

\*\* Тангенс угла наклона зависимости  $\eta_{yD}/c = f(c)$ .

влиянии ПММА\* на процесс полимеризации MMA, структуру и свойства образующихся полимеров оставался неизученным.

Цель настоящей работы – исследование влияния ПММА\* различного состава и строения на кинетику полимеризации MMA в массе, а также структуру и свойства (физико-механические, термо-механические, диффузионно-сорбционные) образующихся полимеров. ПММА\* синтезированы путем радикальной сополимеризации MMA с диметакрилатом этиленгликоля (ДМЭГ) и диметакрилатом триэтиленгликоля (ДМТЭГ) в толуоле в присутствии агента передачи цепи – 1-декантиола (ДТ) [4].

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали MMA (“Lancaster”) без дополнительной очистки и разветвленные сополимеры MMA–ДМЭГ–ДТ состава 100 : 2 : 2, 100 : 15 : 15, 100 : 21 : 21 и MMA–ДМТЭГ–ДТ состава 100 : 12 : 12 мол. %, синтезированные по методу [6]. Основные физико-химические характеристики ПММА\* определены в работах [4, 5] и представлены в табл. 1.

Методом прецизионной изотермической калориметрии на приборе ДАК-1-1 исследовали кинетику полимеризации MMA при  $T = 60^\circ\text{C}$  в присутствии добавок ПММА\* различного состава и строения, содержание которых варьировали от 0 до 40 мас. %. Инициатором служил ДАК. Методика подготовки образцов для исследования кинетики полимеризации состояла в приготовлении реакционной смеси, дозировке ее в стеклянные ампулы с последующим многократным вакуумированием и запаиванием. Конверсию связей C=C

и приведенную скорость полимеризации  $w/[M]$  рассчитывали на MMA, удельная теплота полимеризации которого равна 58.82 кДж/моль.

Выполняли золь-гель-анализ полимеров MMA с различными добавками сополимера MMA–ДМТЭГ–ДТ состава 100 : 12 : 12 и определяли содержание в них гель- и золь-фракций. Образцы полимеров экстрагировали кипящим бензolem в течение 10 ч при  $80^\circ\text{C}$  в аппарате Сокслета, затем сушили при комнатной температуре до постоянной массы.

Структуру полимеров, синтезированных в присутствии различных добавок ПММА\*, исследовали методом диффузионно-сорбционного зондирования (в парах воды и бензола, отличающихся размерами молекул и степенью термодинамического сродства при атмосферном давлении и  $T = 20^\circ\text{C}$ ). Механические свойства полимеров изучали в режиме одноосного сжатия при малых скоростях деформирования  $1 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$  с помощью высокоточного динамометра рычажного типа, предназначенного для мини-образцов ( $\sim 0.1 \text{ г}$ ).

Термомеханические кривые ПММА и полимеров с добавками ПММА\* получали с помощью установки УИП-62-М при скорости нагревания 2.5 град/мин и постоянной нагрузке  $\sigma$ , в том числе в дилатометрическом режиме ( $\sigma \approx 0$ ). Кривые термического расширения полимеров, полученные в дилатометрическом режиме, использовали для корректировки величин кажущейся деформации  $\epsilon'$  по формуле  $(\epsilon)_\sigma = (\epsilon')_\sigma - (\epsilon')_0 = 0$ . За величину  $T_c$  принимали температуру, соответствующую максимуму на дифференциальных кривых  $d\varepsilon/dT$ . Интегральные кривые  $\varepsilon = f(T)$  дифференцировали и из полученных кривых  $d\varepsilon/dT$  для каждой на-

грузки определяли нижнюю  $T'_{c1}$  и верхнюю  $T'_{c2}$  границы  $\alpha$ -перехода. Температуру, соответствующую максимуму кривых, принимали за величину  $T'_c$ , что отвечает точке перегиба на интегральных кривых. В том случае, если величины  $T'_{c1}$ ,  $T'_{c2}$  и  $T'_c$  зависели от нагрузки, проводили экстраполяцию к нулевой нагрузке и определяли нижнюю ( $T_{c1}$ ) и верхнюю ( $T_{c2}$ ) границы  $\alpha$ -перехода и температуру стеклования  $T_c$ . Если такой зависимости не наблюдалось, то за величины  $T_{c1}$ ,  $T_{c2}$  и  $T_c$  принимали средние значения  $T'_{c1}$ ,  $T'_{c2}$  и  $T'_c$ .

Для сорбционных, физико-механических и термомеханических измерений использовали цилиндрические образцы полимеров высотой ~5 и диаметром ~3 мм.

Для снятия остаточных напряжений ПММА отжигали при  $T \sim 120^\circ\text{C}$ . Поскольку свойства сетчатых полимеров зависят от конверсии связей C=C, исследовали образцы с близким уровнем остаточной ненасыщенности. Полимеры, полученные в присутствии ПММА\*, подвергали процедуре отжига–дополимеризации в режиме ступенчатого подъема температуры от 70 до  $120^\circ\text{C}$  в вакууме с целью выравнивания в них конверсии связей C=C, которую определяли с помощью ИК-спектроскопии. Внутренним стандартом служила полоса поглощения валентных колебаний связи C=O с частотой  $1725\text{ cm}^{-1}$ . В качестве аналитической использовали полосу поглощения деформационных колебаний атома H в группе C=CH<sub>2</sub> с частотой  $812\text{ cm}^{-1}$ . Конверсию связей C=C ( $C$ , %) рассчитывали по формуле

$$C = (1 - [D_{812}/D_{1725}]_n/(D_{812}/D_{1725})_M) \times 100,$$

где  $D_{812}$  – оптическая плотность полосы поглощения деформационных колебаний атомов H в группе C=CH<sub>2</sub> в полимере и в мономере (MMA);  $D_{1725}$  – оптическая плотность полосы поглощения валентных колебаний связи C=O в полимере и в мономере (MMA). После отжига–дополимеризации конверсия связей C=C в исследованных полимерах составляла ~90–95%.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### *Физико-химические характеристики ПММА\**

Использованные в работе разветвленные со-полимеры отличаются своей архитектурой, степенью разветвления и имеют различную топологию. Так, сopolимер MMA–ДМЭГ–ДТ состава 100 : 2 : 2, по-видимому, является слабо разветвленным, характеризуется длинными межузловыми цепями, содержит мало концевых цепей и по свойствам близок к линейному ПММА. Сополимер MMA–ДМЭГ–ДТ состава 100 : 21 : 21 является более разветвленным; в отличие от сopolимера состава 100 : 2 : 2 он содержит большое количество концевых цепей и имеет короткие межузловые цепи.

В табл. 1 приведены некоторые физико-химические характеристики ПММА\*. В ряду ПММА\* на основе ДМЭГ сopolимер с максимальным содержанием разветвителя имеет наибольшее значение  $M_n$ . С увеличением  $M_n$  от  $3.7 \times 10^3$  до  $7.2 \times 10^3$  количество остаточных связей C=C, определенных методом ИК-спектроскопии [4], в расчете на моль сopolимера MMA–ДМЭГ–ДТ понижается с 6.7 до 3.7. Таким образом, наиболее разветвленный сopolимер MMA–ДМЭГ–ДТ состава 100 : 21 : 21 имеет максимальный размер макромолекулы и содержит минимальное количество реакционноспособных связи C=C. Изменение величины  $T_c$  в ряду сopolимеров MMA–ДМЭГ–ДТ коррелирует с ростом содержания в них звеньев разветвляющего агента ДМЭГ и передатчика цепи. С увеличением их концентрации в сopolимере от 2 до 21 мол. % значение  $T_c$  уменьшается на ~30°C. Замена разветвляющего агента ДМЭГ на ДМТЭГ существенно понижает величину  $M_n$  и соответственно размер макромолекулы. При этом сopolимер MMA–ДМТЭГ–ДТ состава 100 : 12 : 12 содержит ~2 непрореагировавших связей C=C в расчете на моль. Следствием низкой ММ и высокой концентрации концевых цепей, по-видимому, являются низкие значения  $T_c$  и  $[\eta]$  указанного сopolимера. Слабая зависимость приведенной вязкости  $\eta_{ud}/c$  от концентрации полимера  $c$  в растворе, а также низкие значения характеристической вязкости по сравнению с линейным ПММА [4] подтверждают их разветвленную архитектуру.

*Кинетика полимеризации MMA в присутствии ПММА\* различного состава и строения*

На рис. 1 представлена кинетика полимеризации MMA в отсутствие и в присутствии ПММА\* различного состава и строения в координатах приведенная скорость полимеризации  $w/[M] \times 10^3$  ([M] – текущая концентрация мономера) как функция конверсии C=C-связей MMA. Полимеризация MMA в отсутствие ПММА\* сопровождается гель-эффектом (рис. 1, кривые 1). Добавление ПММА\* в реакционную смесь и увеличение его содержания приводят к снижению приведенной скорости полимеризации MMA, смещению начала гель-эффекта и уменьшению его масштабов (рис. 1, кривые 2–6). Аналогичные кинетические эффекты наблюдаются при полимеризации MMA в присутствии мультифункциональных сополимеров, в частности диметакрилатов [1]. Это дает основание рассматривать ПММА\*, содержащие реакционноспособные связи C=C, как сшивющие агенты. Полимеризация MMA в присутствии ПММА\*, очевидно, протекает в режиме трехмерной радикальной сополимеризации. Наблюдаемый гель-эффект связан с формированием сетчатой структуры [7]. Смещение гель-эффекта в область малых конверсий с ростом содержания ПММА\* в реакционной смеси свидетельствует об ускорении этого процесса.

При добавлении 20–40 мас. % сополимера MMA–ДМЭГ–ДТ состава 100 : 21 : 21 (рис. 1б, кривые 4–6) на кинетических кривых появляются два максимума, свидетельствующие о наличии двух типов микрореакторов, в которых протекает полимеризация. Их появление, вероятно, обусловлено микрофазовым разделением реакционной системы. При полимеризации MMA в присутствии сополимера MMA–ДМЭГ–ДТ состава 100 : 2 : 2 (рис. 1а) на кинетических кривых также наблюдается второй максимум, однако при 40%-ной концентрации сополимера.

Из сравнения рис. 1а, 1б и рис. 1в видно, что при полимеризации MMA в присутствии сополимера MMA–ДМТЭГ–ДТ состава 100 : 12 : 12 в целом выполняются те же закономерности, что и в случае ПММА\* на основе ДМЭГ. Однако обращает на себя внимание отсутствие на кинетических кривых при том же содержании ПММА\* в реакционной смеси второго максимума. Причи-

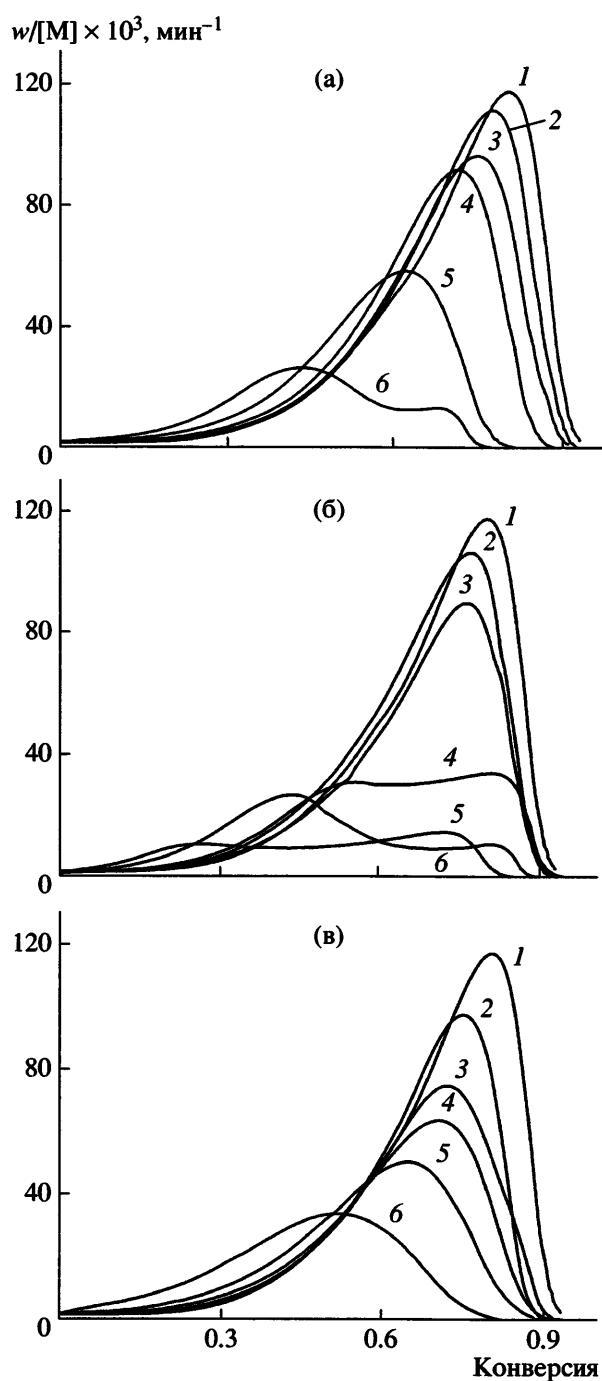


Рис. 1. Кинетика полимеризации MMA в присутствии 0 (1), 5 (2), 10 (3), 20 (4), 30 (5), 40 мас. % (6) разветвленных сополимеров MMA–ДМЭГ–ДТ состава 100 : 2 : 2 (а), 100 : 21 : 21 (б) и сополимера MMA–ДМТЭГ–ДТ состава 100 : 12 : 12 (в).  $T = 60^\circ\text{C}$ , [ДАК] = 0.2 мас. %.

ной этого, по-видимому, являются различия в строении и физико-химических характеристиках сополимеров, полученных с использованием ДМЭГ и ДМТЭГ в качестве разветвляющих аген-

тов. Очевидно, при полимеризации MMA в присутствии сополимера MMA–ДМТЭГ–ДТ сохраняется высокая термодинамическая совместимость компонентов реакционной системы и не происходит микрофазового разделения.

Таким образом, радикальная полимеризация MMA в присутствии ПММА\*, выступающих в роли сшивавших агентов, носит трехмерный характер. Кинетика полимеризации MMA определяется содержанием ПММА\* в исходной мономер–полимерной смеси, а также его строением и физико-химическими характеристиками (размер макромолекулы, содержание реакционноспособных связей C=C и т.д.).

#### *Структура и свойства полимеров MMA, полученных в присутствии ПММА\**

Сетчатая структура полимеров, полученных в присутствии ПММА\*, подтверждена результатами золь–гель–анализа. Из приведенных ниже данных следует, что с ростом содержания сополимера MMA–ДМТЭГ–ДТ состава 100 : 12 : 12 доля гель-фракции в полимере уменьшается.

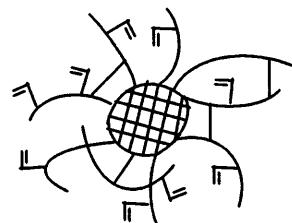
[ПММА*], мас. %	0	5	10	20	30	40
[Гель-фракция], %	0	97.4	93.9	84.5	77.5	66.7

Это обусловлено, вероятно, тем, что ПММА\* представляют собой сложную полидисперсную систему, которая состоит из макромолекул различного состава и архитектуры – линейных, слабо- и гиперразветвленных с различным содержанием связей C=C [8]. В результате часть макромолекул ПММА\* не участвует в реакции полимеризации MMA и фактически является нейтральной добавкой. С повышением содержания ПММА\* в реакционной системе доля этой составляющей макромолекул ПММА\* увеличивается; именно инертная часть макромолекул ПММА\*, вероятно, и составляет в полимере золь-фракцию.

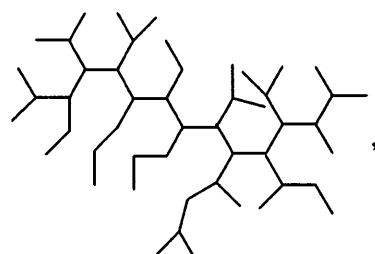
Полимеры MMA, полученные в присутствии ПММА\* различного состава и строения, обладают, по-видимому, особой топологической структурой, не характерной для обычных сетчатых сополимеров, образующихся при трехмерной радикальной сополимеризации MMA с типичными мультифункциональными мономерами, например диметакрилатами. Главным топологическим элементом полимерной сетки являются макро-

молекулы ПММА\*, существенно отличающиеся по своей архитектуре от основной промежуточной частицы обычной трехмерной полимеризации – микрогеля, который представляет собой сетчатую структуру, состоящую из малых циклов [1, 7].

В отличие от микрогеля



макромолекулы ПММА\* имеют особую топологическую структуру



которая характеризуется высокой концентрацией концевых цепей и узлов ветвления в периферическом слое и в сердцевине макромолекулы соответственно [1]. Использование ПММА\* в качестве реакционноспособных олигомеров открывает новые перспективы в конструировании и макромолекулярном дизайне полимерных сеток с необычной топологической и морфологической структурой, отличной от той, что формируется при полимеризации обычных мультифункциональных мономеров [1, 7].

О структурно-физических особенностях полимеров, образующихся в присутствии ПММА\* различного состава и строения, судили по их диффузионно-сорбционным, физико-механическим и термомеханическим свойствам. Заметим, что полимеры, синтезированные в присутствии ПММА\*, визуально являются оптически прозрачными и однородными.

**Диффузионно-сорбционные свойства полимеров MMA, полученных в присутствии ПММА\*.** Кинетика сорбции паров воды (нерасторовитель) полимерами MMA, полученными в отсутствие и в присутствии сополимеров MMA–ДМЭГ–ДТ, в координатах уравнения Фика представлена на рис. 2. Известно, что в случае воды диффузионно-

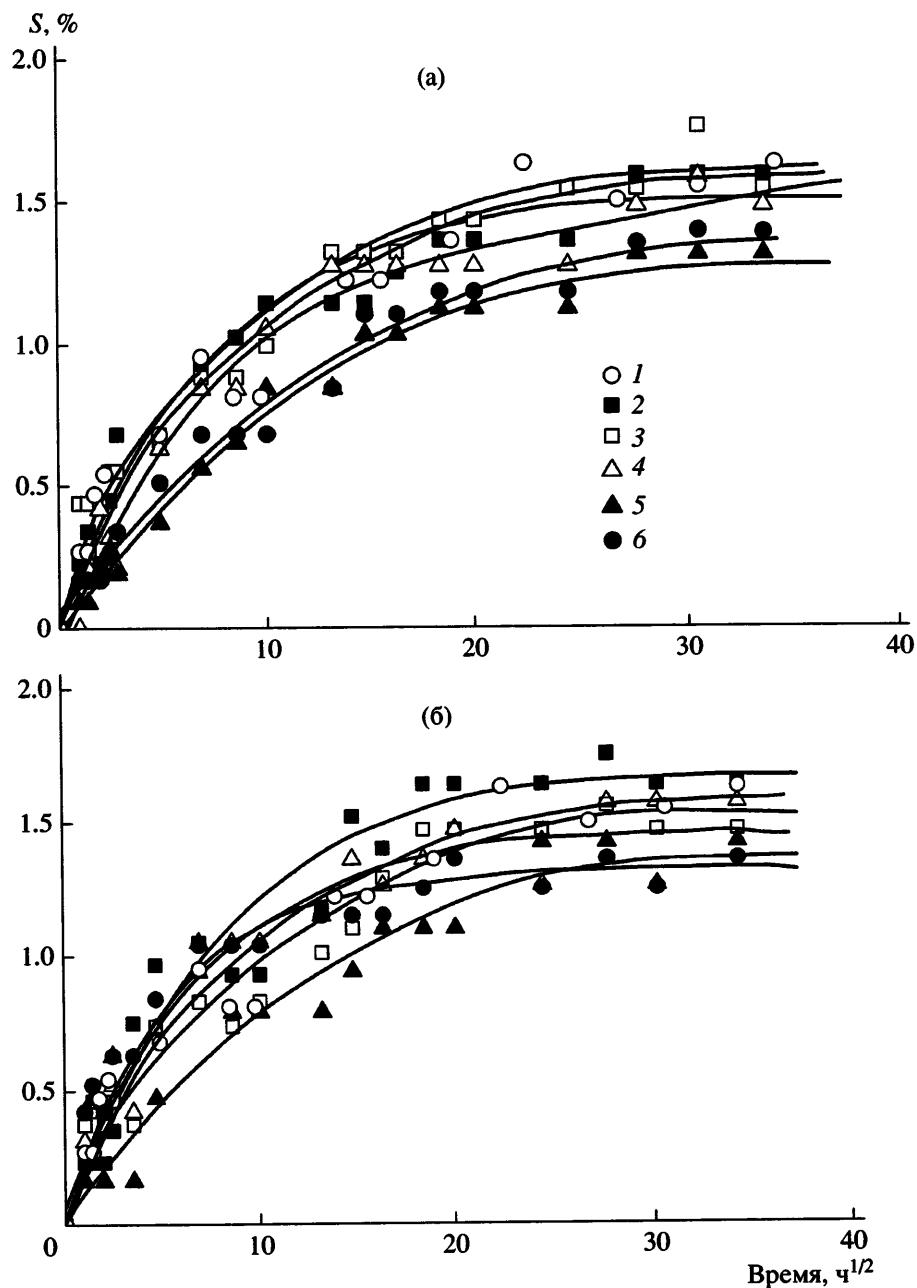
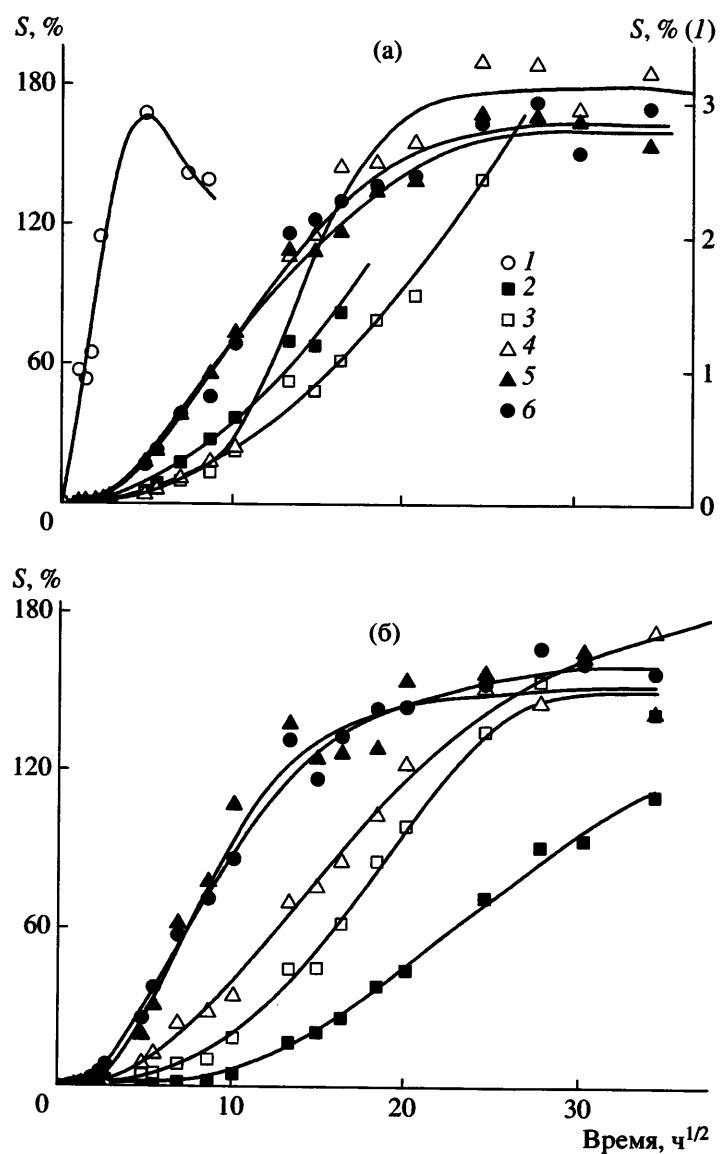


Рис. 2. Кинетика сорбции  $S$  паров воды полимерами ММА, полученными в присутствии 0 (1), 5 (2), 10 (3), 20 (4), 30 (5), 40 мас. % (6) разветвленных сополимеров ММА–ДМЭГ–ДТ состава 100 : 2 : 2 (а) и 100 : 15 : 15 (б).

сорбционные свойства полимера определяются структурными дефектами типа микротрещин, возникающих вследствие внутренних напряжений, а также возможностью образования Н-связей со сложноэфирными группами. Из рис. 2 следует, что кинетика сорбции паров воды исследованными полимерами в основном носит псевдонормальный характер, о чём свидетельствует отсутствие линейных участков на кривых

$S = f(t^{1/2})$ . Аномальная сорбция обусловлена, по-видимому, релаксационными явлениями, сопровождающимися диффузии паров воды [9]. Видно, что диффузионно-сорбционные свойства ПММА и полимеров, полученных в присутствии 5–20 мас. % ПММА\*, практически одинаковы. Однако при увеличении содержания ПММА\* до 30 и 40 мас. % в полимере скорость диффузии паров воды понижается (кривые 5, 6). Это указывает на уменьше-



**Рис. 3. Кинетика сорбции  $S$  паров бензола полимерами ММА, полученными в отсутствие (1) и в присутствии 5 (2), 10 (3), 20 (4), 30 (5), 40 мас. % (6) разветвленного сополимера ММА–ДМЭГ–ДТ состава 100 : 2 : 2 (а) и 100 : 15 : 15 (б).**

ние в них количества структурных дефектов типа микротрещин, возникающих в полимере в результате внутренних напряжений. Понижение уровня внутренних напряжений в образующихся полимерах возможно вследствие выравнивания скоростей химической усадки и реакции полимеризации [10].

Из сравнения кинетических кривых (рис. 2) следует, что полимеры, полученные в присутствии ПММА\* различного состава, в целом имеют близкие диффузионно-сорбционные свойства. Это означает, что количество структурных де-

фектов типа микротрещин в исследованных полимерах практически не зависит от строения и физико-химических свойств ПММА\*. Полимеры ММА, синтезированные в присутствии различных добавок ПММА\*, как показали исследования процесса десорбции воды, быстро теряют сорбированную воду, что подтверждает капиллярный механизм диффузии воды.

Представляет интерес сравнить сорбцию паров воды густосетчатыми полимерами, полученными трехмерной радикальной сополимеризацией ММА с ДМЭГ (1 : 1), и полимерами ММА, син-

тезированными в присутствии ПММА\*. Согласно данным работы [11], предельная величина  $S$  паров воды сополимером MMA–ДМЭГ составляет ~3%. В полимерах MMA, содержащих ПММА\*, она равна 1.3–1.7%. Следовательно, полимеры MMA, полученные в присутствии ПММА\*, характеризуются меньшим количеством структурных дефектов по сравнению с густосетчатым сополимером MMA–ДМЭГ. Причиной этого, по-видимому, являются различия в их степени сшивания. Полимеры с добавками ПММА\* представляют собой редко сшитые макромолекулярные структуры. Кроме того, при полимеризации MMA в присутствии объемистых макромолекул ПММА\*, по-видимому, поникаются усадка и уровень внутренних напряжений в образующихся полимерах.

На рис. 3 представлена кинетика сорбции паров бензола (растворитель) полимерами MMA, синтезированными в отсутствие и в присутствии сополимеров MMA–ДМЭГ–ДТ состава 100 : 2 : 2 и 100 : 15 : 15. Из сравнения экспериментальных данных следует, что диффузионно-сорбционные свойства ПММА и полимеров, модифицированных ПММА\*, существенно различаются. Сорбция паров бензола обычным ПММА протекает в режиме неограниченного набухания с последующим растворением, тогда как сорбция бензола полимерами, полученными в присутствии ПММА\*, имеет ограниченный характер и не сопровождается растворением, что подтверждает их сетчатую структуру.

В полимерах MMA, синтезированных в присутствии ПММА\*, наблюдается сильная зависимость между скоростью диффузии паров бензола, предельными значениями сорбции и содержанием ПММА\* в полимере (рис. 3). С ростом содержания ПММА\* в полимере увеличиваются скорость диффузии паров бензола и предельные уровни сорбции. В полимерах MMA, полученных в присутствии высоких концентраций сополимера MMA–ДМЭГ–ДТ состава 100 : 2 : 2, скорость диффузии паров бензола достигает максимальных значений, и предельные уровни сорбции составляют ~160% (рис. 3а, кривые 4–6). Аналогичные кинетические закономерности сорбции паров бензола проявляются и в полимерах MMA с добавками сополимера MMA–ДМЭГ–ДТ состава 100 : 15 : 15. С увеличением содержания добавки в

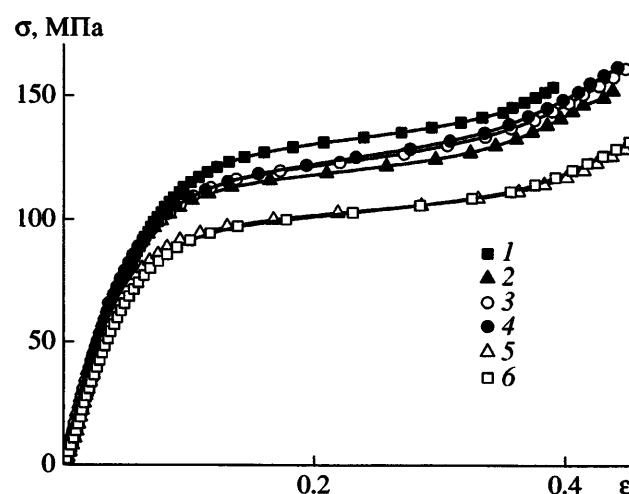


Рис. 4. Диаграммы напряжение–деформация полимеров MMA, полученных в присутствии 0 (1), 5 (2), 10 (3), 20 (4), 30 (5), 40 мас. % (6) разветвленного сополимера MMA–ДМЭГ–ДТ состава 100 : 21 : 21.

полимере от 5 до 40 мас. % скорость диффузии паров бензола возрастает. Предельные уровни сорбции достигают ~160%. Из сравнения рис. 3а и 3б видно, что скорость диффузии паров бензола в полимеры, полученные в присутствии сополимера MMA–ДМЭГ–ДТ состава 100 : 15 : 15, оказывается выше, чем в полимеры, модифицированные тем же ПММА\* состава 100 : 2 : 2. Это обусловлено, по-видимому, различиями в плотности химической сшивки и в степени микрогетерогенности полимера. В густосетчатых сополимерах MMA–ДМЭГ (1 : 1) предельный уровень сорбции паров бензола составляет всего лишь ~1.5% [11]. Это указывает на то, что полимеры MMA, синтезированные в присутствии ПММА\*, представляют собой более редко сшитые макромолекулярные структуры.

Важно отметить тот факт, что в процессе сорбции паров бензола полимеры MMA, модифицированные сополимером MMA–ДМЭГ–ДТ состава 100 : 2 : 2, начинают деформироваться. Полимеры MMA с малым содержанием указанного ПММА\* (5 и 10 мас. %) после 340 и 600 ч сорбции бензола теряют форму, тогда как полимеры MMA, полученные в присутствии различных добавок сополимера MMA–ДМЭГ–ДТ состава 100 : 15 : 15, полностью сохраняют форму. Это обстоятельство свидетельствует в пользу более высокой плотности химической сетки в полиме-

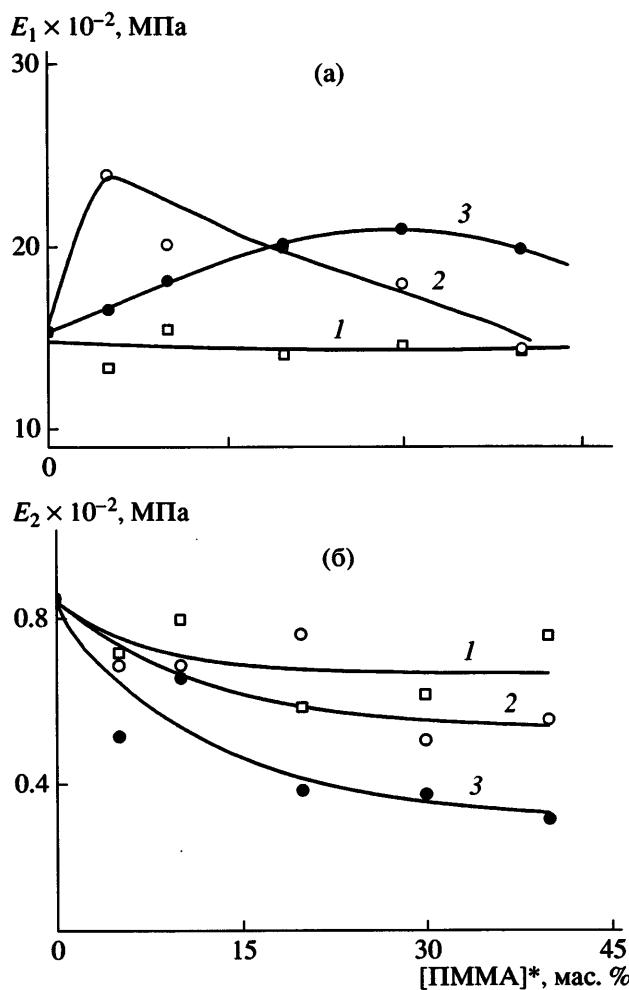


Рис. 5. Зависимости модулей упругости  $E_1$  (а) и вынужденной эластичности  $E_2$  (б) от содержания разветвленных сополимеров MMA–ДМЭГ–ДТ состава 100 : 2 : 2 (1) и 100 : 21 : 21 (2), а также разветвленных сополимеров MMA–ДМТЭГ–ДТ состава 100 : 12 : 12 (3).

рах MMA, синтезированных в присутствии последнего ПММА\*. Действительно, исходные ПММА\* отличаются друг от друга не только ММ, степенью разветвления, но и содержанием связей С=С. Количество связей С=С в сополимере MMA–ДМЭГ–ДТ состава 100 : 2 : 2 в ~2 раза больше, чем в том же ПММА\* состава 100 : 15 : 15. Увеличение функциональности мономера, как известно [7], способствует понижению плотности химической сетки образующегося полимера.

**Физико-механические свойства полимеров MMA, полученных в присутствии ПММА\*.** Типичные диаграммы сжатия полимеров MMA, синтезированных в отсутствие и в присутствии

разветвленного сополимера MMA–ДМЭГ–ДТ состава 100 : 21 : 21, представлены на рис. 4. Деформация  $\epsilon$  исследованных полимеров состоит из двух видов: упругой и вынужденно-эластической. При определенном напряжении  $\sigma$  полимер переходит из стеклообразного состояния с модулем упругости  $E_1$  в состояние вынужденной эластичности, характеризующееся модулем  $E_2 \ll E_1$ . В случае линейного ПММА величина  $E_1$  отражает вклад в свойства полимера физической сетки, образующейся в результате межмолекулярного взаимодействия полярных (сложноэфирных) групп соседних полимерных цепей, тогда как в случае полимеров, синтезированных в присутствии ПММА\*, величина  $E_1$  определяется физической и химической сеткой [12]. Переход из стеклообразного состояния в вынужденно-эластическое осуществляется путем разрушения узлов физической сетки. Величина модуля  $E_2$  в линейном ПММА определяется количеством физических узлов, оставшихся после перехода. Такими стабильными физическими узлами служат кооперативные межмолекулярные взаимодействия между комплементарными участками цепи, состоящими из  $n$ -звенных изо- и синдиорегулярных последовательностей с  $n = 2-4$  (аддукты – стереокомплексы, образуемые за счет присоединения таких изо-блоков к синдио-блокам [13]). В сетчатых полимерах величина  $E_2$  определяется не только количеством физических узлов, оставшихся после перехода в вынужденно-эластическое состояние, но и плотностью химической сетки [12].

На рис. 5 приведены зависимости модулей упругости  $E_1$  и вынужденной эластичности  $E_2$  от содержания в полимере добавок ПММА\* различного состава и строения, вычисленные из наклонов первого и второго линейных участков кривых  $\sigma = f(\epsilon)$ . Из полученных данных (рис. 5а, кривая 1) следует, что добавки слабо разветвленного сополимера MMA–ДМЭГ–ДТ состава 100 : 2 : 2 практически не влияют на величину модуля упругости  $E_1$ . Введение 5–40 мас. % более разветвленного сополимера MMA–ДМЭГ–ДТ состава 100 : 21 : 21 приводит к экстремальной зависимости модуля упругости  $E_1$  от содержания добавки. Максимальное значение  $E_1$  соответствует содержанию ПММА\* в полимере 5%; при повышении его количества до 40 мас. % модуль упругости  $E_1$  понижается

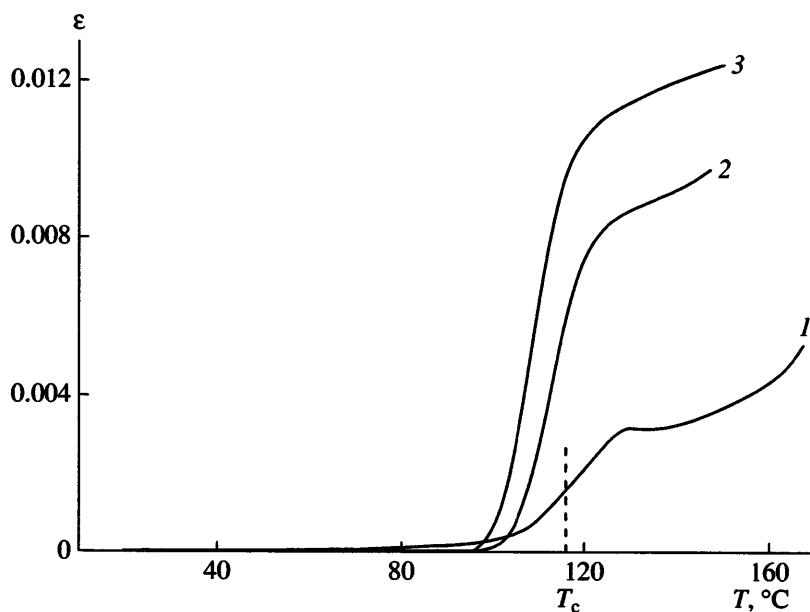


Рис. 6. Типичные термомеханические кривые полимеров MMA, полученных в присутствии 0 (1), 20 (2) и 40 мас. % (3) разветвленного сополимера MMA–ДМЭГ–ДТ состава 100 : 21 : 21.

до величины, характерной для ПММА (рис. 5а, кривая 2). Тот же эффект увеличения модуля упругости  $E_1$  наблюдается при введении в реакционную систему сополимера MMA–ДМТЭГ–ДТ состава 100 : 12 : 12 (рис. 5а, кривая 3). Максимальное значение модуля упругости  $E_1$  соответствует содержанию ПММА\* в полимере 30%.

В полимерах MMA, полученных в присутствии ПММА\*, значения модуля вынужденной эластичности  $E_2$  оказываются ниже по сравнению с ПММА (рис. 5б). Так, в случае разветвленного сополимера MMA–ДМТЭГ–ДТ состава 100 : 12 : 12 с ростом содержания последнего величина  $E_2$  понижается более чем в 2 раза по сравнению с линейным ПММА (рис. 5б, кривая 3). Данный результат противоречит известным представлениям [12] о том, что увеличение концентрации сшивющего агента в густосетчатых полимерах приводит к росту модуля  $E_2$ . В образующихся в присутствии указанных ПММА\* полимерах MMA эффективное значение объемной концентрации узлов стабильной сетки уменьшается. Это обусловлено, вероятно, разрыхлением молекулярной упаковки полимера балластными макромолекулами ПММА\*, которые не участвуют в процессе полимеризации и формирования сетчатой структуры.

Таким образом, обнаружено существенное различие в физико-механических свойствах ПММА и полимеров, полученных полимеризацией MMA в присутствии ПММА\*. Значения модулей упругости  $E_1$  и вынужденной эластичности  $E_2$  этих сетчатых полимеров определяются содержанием ПММА\* в исходной мономер-полимерной смеси, их строением и физико-химическими характеристиками.

**Термомеханические свойства полимеров MMA, полученных в присутствии ПММА\*.** На рис. 6 представлены типичные интегральные ( $\epsilon = f(T)$ ) термомеханические кривые полимеров MMA, синтезированных в отсутствие и в присутствии 20 и 40 мас. % разветвленного сополимера

Таблица 2. Значения  $T_c$ ,  $\Delta T_c$  и модуля высокоэластичности  $E$  полимеров MMA, полученных в присутствии сополимеров MMA–ДМЭГ–ДТ состава 100 : 2 : 2 (числитель) и 100 : 21 : 21 (знаменатель)

[ПММА*], мас. %	$T_c$ , °C	$\Delta T_c$ , °C	$E$ , МПа
0*	116	23	2.75
20	116/114	30/26	1.49/1.56
40	114/109	21/23	0.71/0.84

\* ПММА, синтезированный в отсутствие ПММА\*.

ММА–ДМЭГ–ДТ состава 100 : 21 : 21. В табл. 2 приведены значения  $T_c$ , ширины перехода  $\Delta T_c$  и модуля высокомодульности  $E$ , определенного при 132°C, полимеров MMA с добавками сополимеров MMA–ДМЭГ–ДТ состава 100 : 2 : 2 и 100 : 21 : 21. Из данных табл. 2 следует, что значения  $T_c$  линейного ПММА и полимеров с добавками сополимера MMA–ДМЭГ–ДТ состава 100 : 2 : 2 практически одинаковы. Наличие редких сшивок в полимерах MMA, полученных в присутствии ПММА\*, не влияет на сегментальную подвижность полимерных цепей и скорость релаксационных переходов. Между тем, добавка ПММА\* в количестве 20 мас. % приводит к росту величины  $\Delta T_c$ : по сравнению с линейным ПММА она повышается на 7 градусов (табл. 2). Это указывает на увеличение числа релаксантов, размораживание которых необходимо для перехода из стеклообразного состояния в высокоэластическое. При дальнейшем росте содержания данного ПММА\* в полимере в 2 раза, наоборот, уменьшается ширина  $\alpha$ -перехода: величина  $\Delta T_c$  понижается до значений, характерных для линейного ПММА.

Добавка разветвленного сополимера MMA–ДМЭГ–ДТ состава 100 : 21 : 21 в количестве 20 мас. % (табл. 2) незначительно влияет на величину  $T_c$  полимера и ширину  $\alpha$ -перехода. Увеличение содержания ПММА\* в полимере до 40 мас. % вызывает некоторый рост подвижности полимерных цепей и сдвиг  $T_c$  в область меньших значений.

Из приведенных в табл. 2 данных следует, что значение модуля высокомодульности  $E$  исследованных полимеров зависит в основном от содержания в них ПММА\*. Его значения поникаются соответственно в ~2 и ~3–4 раза при добавлении 20 и 40 мас. % ПММА\* по сравнению с величиной  $E$  ПММА. При  $T > T_c$  уровень межмолекулярных взаимодействий, т.е. время жизни узлов физической сетки в полимерах с увеличением доли макромолекул ПММА\*, а также эффективная концентрация узлов стабильной сетки уменьшаются. Аналогичное явление – снижение модуля вынужденной эластичности  $E_2$  в полимерах, синтезированных в присутствии ПММА\*, как следует из данных физико-механических измерений, имеет место и при  $T < T_c$ .

Таким образом, добавки ПММА\* незначительно влияют на величину  $T_c$  образующихся по-

лимеров. Наибольший модифицирующий эффект вызван 40%-ной добавкой разветвленного сополимера MMA–ДМЭГ–ДТ состава 100 : 21 : 21.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты проведенных исследований позволяют заключить, что радикальная полимеризация MMA в присутствии ПММА\*, содержащих реакционноспособные связи C=C, протекает в режиме трехмерной радикальной полимеризации. Образующиеся полимеры представляют собой редко сшитые макромолекулярные структуры с необычной топологией, основным элементом которой являются разветвленные макромолекулы, характеризующиеся высокой концентрацией концевых цепей и узлов ветвления в периферическом слое и в сердцевине макромолекулы. Диффузионно-сорбционные, физико-механические и термомеханические свойства полученных полимеров определяются содержанием ПММА\* в исходной мономер-полимерной смеси и их физико-химическими характеристиками.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Королев Г.В., Могилевич М.М. Трехмерная радикальная полимеризация. Сетчатые и гиперразветвленные полимеры. СПб: Химиздат, 2006.
2. Курмаз С.В., Кочнева И.С., Перепелицина Е.О., Королев Г.В., Грачев В.П., Алдошин С.М. // Изв. РАН. Сер. хим. 2007. № 2. С. 191.
3. Aulenta F., Hayes W., Rannard S. // Eur. Polym. J. 2003. V. 39. № 9. P. 1741.
4. Курмаз С.В., Грачев В.П., Кочнева И.С., Перепелицина Е.О., Эстрина Г.А. // Высокомолек. соед. А. 2007. Т. 49. № 8. С. 1480.
5. Крицкая Д.А., Курмаз С.В., Кочнева И.С. // Высокомолек. соед. А. 2007. Т. 49. № 10. С. 1817.
6. O'Brien N., McKee A., Sherrington D.C., Slark A.T., Titterton A. // Polymer. 2000. V. 41. № 15. P. 6027.
7. Королев Г.В. // Успехи химии. 2003. Т. 72. № 3. С. 222.
8. Costello P.A., Martin I.K., Slark A.T., Sherrington D.C., Titterton A. // Polymer. 2002. V. 43. № 2. P. 245.

9. Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1977. Т. 3. С. 462.
10. Kloosterboer J.G. // Adv. Polym. Sci. 1988. V. 84. P. 1.
11. Курмаз С.В., Бубнова М.Л., Перепелицина Е.О., Эстрина Г.А. // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 7. С. 1081.
12. Берлин А.А., Королев Г.В., Кефели Т.Я., Севергин Ю.М. Акриловые олигомеры и материалы на их основе. М.: Химия, 1983.
13. Королев Г.В., Батурина А.А., Березин М.П., Курмаз С.В. // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 4. С. 656.

## **Effect of Branched Copolymers on the Kinetics of Polymerization of MMA and the Structure and Properties of the Resulting Polymers**

**S. V. Kurmaz, I. S. Kochneva, E. O. Perepelitsina, M. L. Bubnova, and V. V. Ozhiganov**

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

*e-mail: skurmaz@icp.ac.ru*

**Abstract**—It has been shown that the free-radical polymerization of MMA carried out in the presence of branched PMMAs of various compositions and structures proceeds as a crosslinking process. Branched PMMAs containing reactive C=C bonds serve as weak crosslinking agents; polymers formed in their presence are rarely crosslinked macromolecular structures. The kinetic features of the polymerization of MMA performed in the presence of branched PMMAs and the structure and properties of the polymers are determined by the content of branched PMMAs in the starting monomer–polymer mixture and their structure and physicochemical characteristics.