

УДК 541.64

**МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА  
ЛИНЕЙНЫМИ СОПОЛИМЕРАМИ *n*-БУТИЛАКРИЛАТА И  
СТИРОЛА С РАЗНОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССОЙ<sup>1</sup>**Ваганов Е.В., Перепелицина Е.О., Бубнова М.Л.,

Образцова Н.А., Курочкин С.А.

*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка,**пр-т Ак. Семенова, 1, e-mail: vaganov@icp.ac.ru*

Изучены кинетические и молекулярно-массовые характеристики сополимеров *n*-бутилакрилата и стирола, полученных методом «живой» радикальной полимеризации. Рассмотрено влияние сополимеров на физико-механические, термомеханические и оптические свойства полиметилметакрилатных стёкол.

***ВВЕДЕНИЕ***

Литьевые изделия (органические стёкла) из полиметилметакрилата (ПММА) имеют отличную прозрачность и хорошую устойчивость к действию авиабензина, смазочных масел и атмосферных явлений [1]. Однако формованные изделия из ПММА обычно довольно хрупкие. Для решения таких проблем создаются различные ударопрочные модификации [2]. Одной из таких модификаций является ПММА с эластомерным сополимером. Для достижения оптической прозрачности модифицированных оргстёкол необходимо, чтобы добавка имела показатель преломления, близкий к показателю преломления ПММА [3] и сополимер должен быть композиционно-однородным. В композиционно-неоднородных сополимерах часть полимерных цепей, входящих в состав полимерного продукта, могут иметь

---

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Программы Президиума РАН «Наноструктуры».

разные показатели преломления, которые формируют домены с разной степенью рассеяния света на границе раздела эластомерного домена с матрицей ПММА. Метод «живой» радикальной полимеризации дает возможность синтезировать композиционно-однородные сополимеры по сравнению с обычной сополимеризацией, при которой из-за большой разницы в константах сополимеризации ( $k_{pBA}=5800$  л/моль с,  $k_{pCT}=300$  л/моль с) [4] образуются композиционно-неоднородные сополимеры.

В данной работе в качестве перспективных добавок, увеличивающих физико-механические свойства ПММА стёкол, рассматриваются сополимеры на основе *n*-бутилакрилата (БА) и стирола (СТ) с узким молекулярно-массовым распределением, получаемые методом «живой» радикальной полимеризации в режиме обратимой передачи цепи (ОПЦ) [5, 6].

#### *ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ*

В качестве мономеров использовали *n*-бутилакрилат (Aldrich) без дополнительной очистки. Стирол очищали от гидрохинона 10 %-ным водным раствором NaOH, промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции, сушили над прокаленным CaCl<sub>2</sub>, перегоняли и перемораживали в вакууме (<0,01 мм.рт.ст). Метилметакрилат (ММА) перегоняли под вакуумом при температуре не выше 70 °С.

В качестве агента «живой» радикальной полимеризации был выбран дибензилтретиокарбонат (БТК), синтезированный по известной методике [7]. В качестве инициатора использовали 2,2'-азо-бис-изобутиронитрил (АИБН), который очищали от примесей перекристаллизацией из этилового спирта.

«Живую» радикальную сополимеризацию БА и СТ проводили в растворе толуола (50 мас. %) в запаянных стеклянных ампулах. Растворенный в смеси кислород удаляли на вакуумной установке при многократном повторении цикла разморозки-заморозки в жидком азоте до остаточного дав-

ления 0,01 мм рт. ст., ампулы отпаивали и помещали в воздушный термостат ( $T=80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Полимеризацию проводили до предельной конверсии, которую определяли калориметрическим методом в изотермическом режиме на микрокалориметре типа Кальве ДАК-1-1. Молекулярно-массовые характеристики синтезируемых сополимеров определяли методом эксклюзионной хроматографии на гель-хроматографе «Waters Alliance GPCV 2000», снабженным дифференциальным рефрактометром (RI) и детектором многоугольного светорассеяния (MALLS) DAWN HELEOS II (Wyatt). Показатель преломления ( $n_D$ ) сополимеров определяли с помощью лабораторного рефрактометра ИРФ-22 (длина волны 589,3 нм) при комнатной температуре ( $\sim 14\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

Синтезированные сополимеры использовали в качестве модификаторов ПММА, проводили радикальную полимеризацию в массе ММА с 5 мас. % добавкой сополимера ( $T=60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Полимеризацию проводили до предельной конверсии.

Цилиндрические образцы модифицированного ПММА подвергались физико-механическим испытаниям на прецизионной установке в режиме одноосного сжатия. Исследование термомеханических свойств образцов проводили методом динамического механического анализа DMA242C (Netzsch-Gerätebau GmbH). Измерение коэффициентов пропускания образцов органических стекол в УФ- и видимой области (200-900 нм) проводили с помощью однолучевого сканирующего спектрофотометра СПЕКС 705-1.

## *РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ*

### *Синтез сополимеров*

В работе изучена сополимеризация БА и СТ (95:5 мас. %) в растворе толуола методом «живой» радикальной полимеризации. Использование режима ОПЦ дает возможность получать сополимеры с разной молекулярной массой ( $M_c$ ), рассчитанной из закона «живых» цепей, и узким молеку-

лярно-массовым распределением. Изменением начальной концентрации БТК варьировали молекулярную массу сополимеров в пределах  $MM=5000-200000$ . Условия проведения синтеза сополимеров представлены в табл. 1.

Таблица 1. Начальные условия проведения радикальной сополимеризации БА и СТ в режиме «живых» цепей.  $[АИБН]_0 = 0.03$  моль/л,  $T=80$  °С.

№ опыта	$M_c$ , г/моль	[БА], моль/л	[СТ], моль/л	[БТК], моль/л
1	5000	3,27	0,21	0,078
2	10000			0,039
3	50000			0,008
4	100000			0,004
5	200000			0,002

Из кинетических кривых (рис. 1) видно, что максимальная скорость

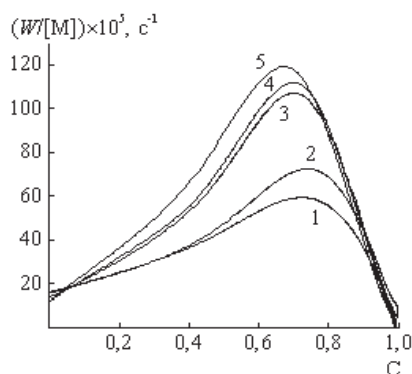


Рис. 1. — Кинетические кривые «живой» радикальной сополимеризации БА и СТ в координатах «приведенная скорость»  $(W/[M])$  — «конверсия по двойным связям (C)».

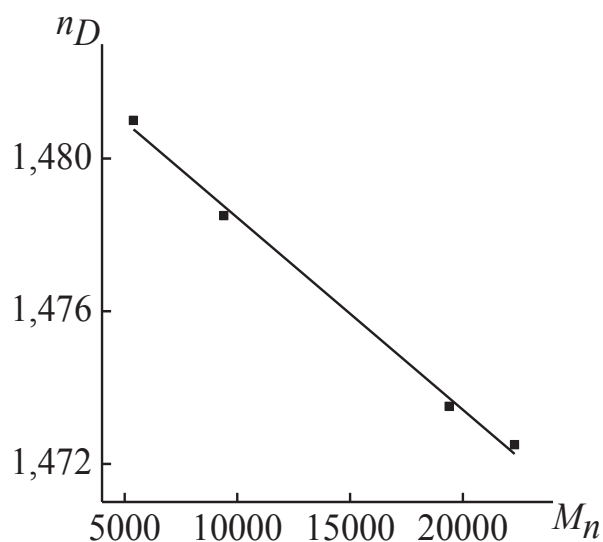
«живой» радикальной сополимеризации БА и СТ уменьшается с увеличением концентрации БТК. Это обусловлено частичной гибелью радикалов роста по реакции с интермедиатами, промежуточными участниками реакции обратной передачи цепи, приводящей к замедлению полимеризации. С помощью кинетического анализа схемы элементарных реакций с учетом реакции гибели радикалов роста при взаимодействии с интермедиатами, используя уравнение для слабоингибированной полимеризации [8], оценена молярная доля БТК, присутствующего в системе в виде интермедиатов, которая составляет  $5,3 \times 10^{-6}$ , то есть концентрация интермедиатов по порядку величины соответствует текущей концентрации радикалов роста.

Синтезированные сополимеры БА и СТ характеризуются узким и унимодальным молекулярно-массовым распределением. Из данных таблицы 2 видно, что экспериментальные значения молекулярных масс сополимеров, определенные  $RI+MALLS$  методом, для опытов 1 и 2 совпадают с расчетными, и показатель полидисперсности равен 1,2, что указывает на реализацию режима «живых» цепей.

Таблица 2. Молекулярно-массовые характеристики сополимеров БА и СТ. T=35 °C

№	RI			RI+MALLS		
	$M_n$	$M_w$	PDI	$M_n$	$M_w$	PDI
1	3200	5400	1,7	5400	6500	1,2
2	4100	9200	2,2	9400	10900	1,2
3	5900	21200	3,6	16700	24700	1,5
4	6000	24700	4,1	19400	30400	1,6
5	5800	29600	5,1	22300	36800	1,7

При уменьшении концентрации БТК (опыты 3-5) показатель полидисперсности увеличивается до 1,5-1,7, и значения экспериментальных молекулярных масс сополимеров сильно отличаются от расчетных, что обусловлено протеканием смешанного режима «живой» и обычной радикальной полимеризации. Это может быть связано с высокой начальной концентрацией инициатора АИБН.

Рис. 2. Зависимость показателя преломления ( $n_D$ ) от молекулярной массы ( $M_n$ ) сополимера БА и СТ.

Показатели преломления сополимеров БА и СТ имеют значения ( $n_D=1,481-1,472$ ) ниже, чем у ПММА ( $n_D=1,492$ ) [4]. Из рис. 2 видно, что показатель преломления уменьшается с увеличением молекулярной массы ( $M_n$ ) сополимера и, соответственно, с уменьшением концентрации фрагментов БТК присутствующих в сополимере.

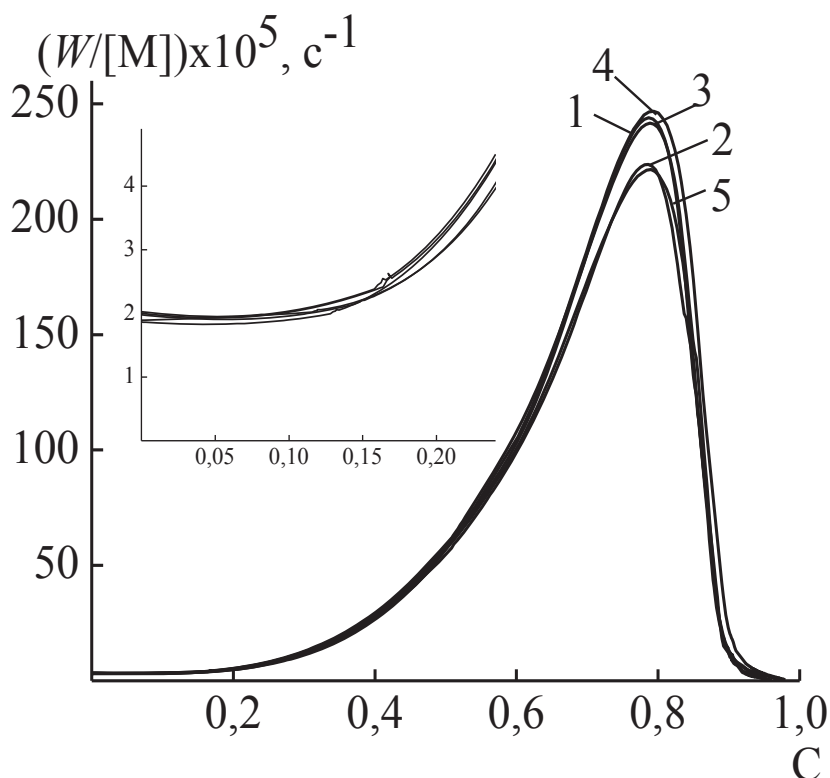


Рис. 3. Кинетические кривые радикальной полимеризации ММА с сополимерами БА и СТ в координатах «приведенная скорость»  $(W/[M]) \times 10^5, \text{с}^{-1}$  – «конверсия по двойным связям  $(C)$ » с молекулярными массами сополимеров  $M_n=5400$  (1), 9400 (2), 16700 (3), 19400 (4) и 36800 г/моль (5).  $T=60^\circ\text{C}$ .

### *Модификация ПММА полученными сополимерами*

Изучена радикальная полимеризация в массе ММА с 5 мас. % добавкой сополимеров БА и СТ с разной молекулярной массой, инициируемой  $[\text{АИБН}]_0=0,01$  моль/л. Из кинетических кривых (рис. 3) видно, что добавка сополимеров с разной молекулярной массой оказывает незначительное влияние на кинетику радикальной полимеризации ММА на начальных стадиях превращения.

В таблице 3 представлены результаты физико-механических испытаний модифицированных ПММА. Для них наблюдается уменьшение среднего значения модуля упругости ( $E_1$ ) относительно чистого ПММА. Это связано с тем, что сополимерная добавка БА и СТ имеет эластомерную природу и введение ее в структуру стеклообразного ПММА приводит к

уменьшению модуля упругости. При увеличении молекулярной массы сополимера БА и СТ наблюдается рост предельного напряжения ( $\sigma_{np}$ ) и работы разрушения ( $S_{np}$ ), потому что при увеличении молекулярной массы сополимера уменьшается количество концов полимерной цепи, которые являются источниками дополнительных дефектов в структуре стеклообразного ПММА.

Таблица 3. Физико-механические характеристики модифицированных ПММА

$M_w$ , г/моль	$E_{1cp}$ , МПа	$E_{2cp}$ , МПа	$\sigma_{np}$ , МПа	$S_{np}$ , МПа
–	2200±47	89±2	64±3	0,93
6500	2050±18	82±2	50±10	0,61
10900	1920±5	93±2	49±3	0,58
24700	1900±56	73±8	52±1	0,64
30400	1820±20	94±11	62±4	0,90
36800	1860±25	100±2	61±4	0,84

Температуры стеклования модифицированных ПММА 5 мас. % сополимерами БА и СТ с разной молекулярной массой ( $M_w=6500-36800$ ) уменьшаются не более, чем на 5 °С, по сравнению с немодифицированным ПММА ( $T_g=110$  °С). Таким образом, сополимерная добавка оказывает незначительное влияние на теплостойкость модифицированных ПММА.

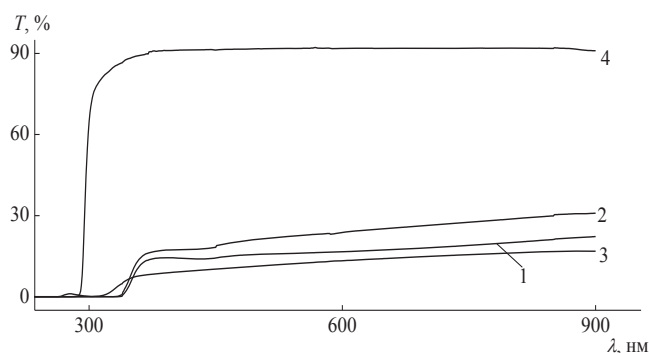


Рис. 4. Спектры светопропускания органических стекол с 5 % добавкой сополимера БА и СТ, имеющие молекулярные массы  $M_w=6500$  (1), 10900 (2), 30400 г/моль (3) и ПММА без добавок (4).

Из спектров светопропускания (рис. 3) видно, что добавка сополимеров БА и СТ в ПММА понижает коэффициент пропускания света в видимой области по сравнению с чистым ПММА (кривая 4,  $T=92$  °С) примерно

в 4 раза. Увеличение молекулярной массы сополимерной добавки приводит к образованию крупных неоднородностей в ПММА, которые сказываются на светопропускаемости. Объяснить это можно, как высокой молекулярной массой сополимеров, так и увеличивающейся для данных сополимеров разностью между показателем преломления ПММА и сополимеров БА и СТ.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что синтезированные методом «живой» радикальной полимеризации и охарактеризованные комплексом методов сополимеры БА и СТ могут быть использованы в качестве модифицирующей добавки в ПММА с целью увеличения ударной прочности без снижения теплостойкости. Однако для увеличения светопропускания в видимом диапазоне света необходимо оптимизировать мономерный состав сополимеров и их молекулярно-массовые характеристики, что будет являться предметом дальнейшего исследования.

### ЛИТЕРАТУРА

1. *Сентюрин Е.Г., Мекалина И.В., Тригуб Т.С., Климова С.Ф.* Все материалы. Энциклопедический справочник. 2012. №2. С. 46-49.
2. *Николаев В.Н., Сверчникова Н.А., Николаева Л.И., Гурьянов В.Г.* Пат. 1599387. СССР. 1986.
3. *Numrich U., Wicker M., Rhein T., Suesfke T.* Pat. 5726245. USA. 1998.
4. *Brandrup J., Immergut E.H., Grulke E.A.* Polymer handbook. Т.: Trevis, 1998.
5. *Вишневский Д.В., Черникова Е.В., Плутанова А.В., Жуков А.С.* // Пластические массы. 2015. №11-12. С.3-6.
6. *Черникова Е.В., Голубев В.Б., Филиппов А.Н., Гарина Е.С.* // Высокомолекулярные соединения. 2015. Т.57. №1. С.106-122.



7. *Черникова Е.В., Терпугова П.С., Гарина Е.С., Голубев В.Б.* // Высокомолекулярные соединения. А. 2007. Т.49. №2. С.208.
8. *Курочкин С.А., Грачев В.П., Королев Г.В.* // Высокомолекулярные соединения. 2007. Т.49. №4. С.593-601.