

УДК 541.64

**ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ СОПОЛИМЕРА Н-БУТИЛАКРИЛАТА И
СТИРОЛА НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТНОГО СТЕКЛА¹**

Комендант Р.И., 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: komendant@icp.ac.ru

В данной работе впервые изучена модификация полиметилметакрилата разной концентрацией сополимеров н-бутилакрилата и стирола, синтезированных методом «живой» радикальной полимеризации в присутствии дибензилтретиокарботана, и исследованы физико-механические и оптические свойства модифицированного полиметилметакрилата.

ВВЕДЕНИЕ

Одним из перспективных способов получения новых материалов с заданными свойствами является модифицирование существующих крупнотоннажных полимеров различными модификаторами [1]. Основным способом модифицирования полиметилметакрилата является пластификация и ориентационная вытяжка полиметилметакрилата. При этом улучшается и комплекс прочностных характеристик [2]. Ранее, как отечественными [3, 4], так и зарубежными исследователями [5-7], было запатентовано множество работ по модифицированию полиметилметакрилата различными добавками модификаторов с целью улучшения эксплуатационных свойств. Одним из способов получения ударопрочного полиметилметакрилата яв-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Программы Президиума РАН «Наноструктуры».

ляется радикальная полимеризация метилметакрилата в присутствии эластомерных добавок [3].

В данной работе в качестве модификаторов, увеличивающих ударную прочность полиметилметакрилата, рассматриваются сополимеры на основе н-бутилакрилата и стирола, получаемые методом «живой» радикальной полимеризации в режиме обратимой передачи цепи [8]. Использование метода «живой» радикальной полимеризации дает возможность получения композиционно-однородных сополимеров с узким молекулярно-массовым распределением и возможностью варьирования молекулярной массы [9].

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Материалы

Стирол (СТ) очищали от гидрохинона 10 %-ным водным раствором NaOH, промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции, сушили над прокаленным CaCl₂, перегоняли в вакууме и перемораживали при глубоком вакууме (<0,01 мм. рт. ст.). Н-бутилакрилат (БА) использовали без дополнительной очистки (Aldrich ≥99%). В качестве ОПЦ-агента использовали дибензилтретиокарбонат (БТК), синтезированный по известной методике [10]. Метилметакрилат (ММА) очищали перегонкой под вакуумом при температуре не более 70 °С. Инициатор 2,2'-азо-бис-изобутиронитрил (АИБН) очищали от примесей перекристаллизацией из этилового спирта, выпадающие из раствора при охлаждении кристаллы отфильтровывали и сушили в вакууме при комнатной температуре [11]. Толуол очищали перегонкой под вакуумом при 85 °С.

Синтез сополимеров

Методом «живой» радикальной полимеризации в растворе толуола (50 мас.%) при 80 °С было синтезировано 2 сополимера с разной молекулярной массой. Процесс полимеризации проводили в запаянных стеклянных ампулах. Молекулярную массу регулировали расчетной концентраци-

ей БТК. Мономерную смесь перед полимеризацией дегазировали на вакуумной установке при многократном повторении цикла заморозки – разморозки в жидком азоте до остаточного давления 0,01 мм рт. ст. Полимеризацию проводили до предельной конверсии, время наступления которой определяли калориметрическим методом. После наступления предельной конверсии (~12 ч) содержимое ампул переносили в чашку Петри и сушили от летучего остаточного продукта (мономеры, растворитель) при комнатной температуре под тягой в течение суток и в вакуумном шкафу при 60 °С до постоянной массы.

Модифицированный полиметилметакрилат получали методом радикальной полимеризации ММА в присутствии 1, 3, 5 и 10 мас.% сополимеров при 60 °С. Полимеризацию проводили в запаянных стеклянных ампулах. Растворенные в смеси газы удаляли на вакуумной установке многократным повторением цикла заморозки – разморозки. Полимеризацию проводили до предельной конверсии, время наступления которой определяли калориметрическим методом. После наступления предельной конверсии (~40 ч) образцы подвергались отжигу-дополимеризации по программе: 80 °С – 6 часов; 100 °С – 6 часов; 120 °С – 8 часов; 100 °С – 5 часов; 80 °С – 5 часов; 60 °С – 5 часов; 40 °С – 5 часов; до комнатной температуры – более 5 часов. Содержимое ампул извлекали и изготавливали цилиндрические образцы для дальнейших исследований.

Методы исследования

Кинетику полимеризации исследовали калориметрическим методом в изотермическом режиме на микрокалориметре типа Кальве ДАК-1-1.

Молекулярно-массовое распределение (ММР) полимеров определяли методом эксклюзионной хроматографии на гель-хроматографе «Waters Alliance GPCV 2000» (две последовательно соединенные колонки PLgel 5µm MIXED-C, элюент – ТГФ, скорость потока 1 мл/мин, 35 °С). Высушенный полимерный продукт растворяли в ТГФ, фильтровали раствор через PTFE-

фильтр Anator25 (Whatman) 0,2 мкм. Хроматограммы регистрировались дифференциальным рефрактометром (RI) при 900 нм и детектором многоуглового светорассеяния (MALLS) DAWN HELEOS II Wyatt при 658 нм. Молекулярный вес полимеров определяли одноканальным (RI) (на основе калибровки по полистирольным стандартам) и двухканальным методом (RI+MALLS) [12, 13]. Хроматограммы обрабатывали с помощью программных пакетов Empower и ASTRA v.5.3.2.20.

Показатель преломления n_D образцов сополимеров определяли с помощью лабораторного рефрактометра ИРФ-22 (длина волны 589,3 нм) при комнатной температуре (~ 14 °C).

Исследование механических свойств полимеров в режиме одноосного сжатия с постоянной скоростью нагружения проводилось на прецизионной установке специальной конструкции [14], представляющей собой сбалансированный рычажный механизм, снабженный индикатором перемещений часового типа.

Температуры стеклования образцов определяли методом динамического механического анализа DMA 242 C (Netzsch-Gerätebau GmbH) в режиме одноосного сжатия на цилиндрических образцах диаметром $\sim 2,8$ мм и высотой $\sim 3,3$ при непрерывном сканировании температуры от -80 до 180 °C со скоростью 2 °C/мин в атмосфере гелия. К образцам прикладывалась синусоидальная осциллирующая сила, позволяющая развить амплитуду деформации 30 мкм, при трех фиксированных частотах 1 , 5 и 10 Гц. Величины модуля упругости и тангенса угла механических потерь рассчитывались на исходную площадь поперечного сечения образцов при комнатной температуре.

Измерение коэффициентов пропускания образцов органических стекол в УФ и видимой области (200 - 900 нм) проводили однолучевым сканирующим спектрофотометром СПЕКС 705-1.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез сополимеров н-бутилакрилата и стирола с разной молекулярной массой

В работе были получены сополимеры с молекулярными массами M_w (PBAST 1)=9000 и M_w (PBAST 2)=32600. В табл. 1 приведены начальные условия синтеза сополимеров.

Таблица 1 – Условия синтеза сополимеров СТ и БА. $[АИБН]_0=0,03$ моль/л. $T=80$ °С.

| № опыта | $[BA]_0$, моль/л | $[ST]_0$, моль/л | $[БТК]_0$, моль/л |
|---------|-------------------|-------------------|--------------------|
| PBAST 1 | 3,249 | 0,202 | 0,039 |
| PBAST 2 | 3,413 | 0,173 | 0,004 |

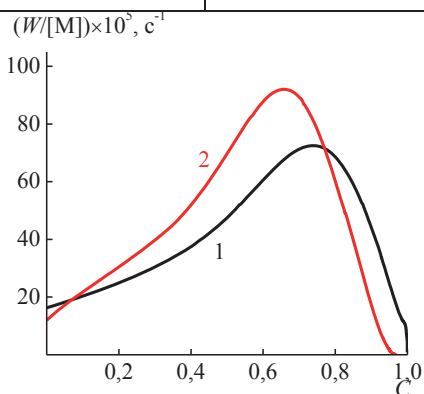


Рис. 1. Кинетические кривые «живой» радикальной сополимеризации БА и СТ в координатах, «приведенная скорость $(W/[M])$ – конверсия по двойным связям (С)» при $[БТК]_0=0,039$ (1) и $0,0039$ моль/л (2). $[АИБН]_0=0.03$ моль/л. $T=80$ °С.

Из рис. 1 видно, что начальная скорость полимеризации в обоих случаях имеет почти одинаковую величину, что обусловлено одинаковой начальной концентрацией инициатора. Однако наблюдается рост приведенной скорости полимеризации, интенсивность которого зависит от начальной концентрации БТК. При меньшей концентрации БТК рост $W/[M]$ сильнее. Максимальные величины приведенной скорости полимеризации также

зависят от концентрации БТК, что обусловлено частичной гибелью радикалов роста по реакции с интермедиатом, приводящее к замедлению реакции полимеризации. В целом же, увеличение скорости полимеризации связано с изменением текущего соотношения концентрации БА и СТ, так как их константы сополимеризации ($r_1=0,2$, $r_2=0,8$, $r_1 \cdot r_2 = 0.16 < 1$) способствуют образованию чередующегося сополимера с преимущественным входением в состав сополимера звеньев стирола. Поэтому при недостатке стирола его конверсия превышает конверсию н-бутилакрилата, и соотношение мономеров увеличивается в пользу н-бутилакрилата, у которого

константа гомополимеризации больше константы гомополимеризации стирола более чем на порядок ($k_{pBA}=5800$ л/моль с, $k_{pCT}=300$ л/моль с) [15].

Методом гель-проникающей хроматографии были определены молекулярно-массовые характеристики синтезированных сополимеров, определенные ододетекторным (RI) и двухдетекторным ($RI+MALLS$) методами (см. табл. 2).

Таблица 2. Молекулярно-массовые характеристики и показатель преломления сополимеров БА и СТ, синтезированных в условиях опытов табл. 1.

| № | RI | | | | $RI+MALLS$ | | | | n_D |
|--------|-------|-------|-------|-------|------------|-------|-------|-------|--------|
| | M_n | M_w | M_p | PDI | M_n | M_w | M_p | PDI | |
| PBAST1 | 3900 | 8100 | 8400 | 2,1 | 7400 | 9000 | 9100 | 1,2 | 1,4770 |
| PBAST2 | 5900 | 28500 | 33700 | 4,8 | 16300 | 32600 | 38200 | 2,0 | 1,4730 |

Анализ полученных результатов (табл. 2) позволяет сделать вывод, что в опыте PBAST 1 реализуется режим «живых» цепей в данных условиях проведения сополимеризации, на что указывает показатель полидисперсности $PDI=1,2$. При уменьшении концентрации ОПЦ-агента БТК параметр полидисперсности увеличивается, что связано с протеканием смешанного режима «живой» и обычной радикальной полимеризации. Основной причиной является высокая концентрация инициатора АИБН, которая в обоих опытах была равной 0,03 моль/л.

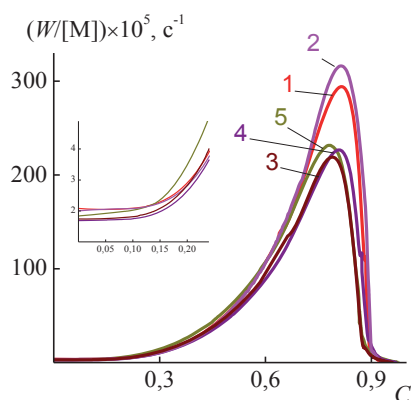


Рис. 2. Кинетические кривые радикальной полимеризации MMA в присутствии сополимера PBAST1 в координатах «приведенная скорость ($W/[M]$) – конверсия по двойным связям (C)» при содержании сополимера $\omega_{PBAST1}=0$ (1), 1 (2), 3 (3), 5 (4) и 10 % (5). $[AIBN]_0=0,01$ моль/л. $T=60$ °С.

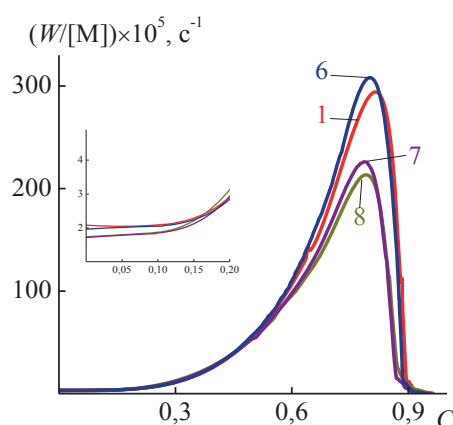


Рис. 3. Кинетические кривые радикальной полимеризации MMA в присутствии сополимера PBAST2 в координатах «приведенная скорость ($W/[M]$) – конверсия по двойным связям (C)» при содержании сополимера $\omega_{PBAST1}=0$ (1), 1 (6), 3 (7) и 5 % (8). $[AIBN]_0=0,01$ моль/л. $T=60$ °С.

Синтез и исследование свойств модифицированных полиметилметакрилатов

Модифицированные полиметилметакрилаты (ПММА) получали методом радикальной полимеризации ММА в массе в присутствии 0, 1, 3, 5 и 10 мас.% сополимеров БА и СТ (РВАСТ1 и РВАСТ2). Кинетические кривые радикальной полимеризации ММА в присутствии добавок сополимеров РВАСТ1 и РВАСТ2 приведены на рис. 2 и 3, соответственно.

Анализ рисунков 2 и 3 позволяет сказать, что начальные скорости полимеризации во всех случаях имеют одинаковое значение, что объясняется одинаковой начальной концентрацией инициатора АИБН. Характер кривых одинаковый при разном содержании сополимеров. Однако следует отметить, что с увеличением содержания сополимеров в обоих случаях наблюдается уменьшение максимальной приведенной скорости полимеризации. Тем не менее, процесс происходит при больших значениях скорости полимеризации.

Исследование физико-механических свойств полиметилметакрилата, модифицированного добавками сополимеров

По результатам физико-механических испытаний были получены данные, представленные в табл. 3.

Таблица 3. Средние значения модуля упругости E_{1cp} , модуля вынужденно-эластичности E_{2cp} , предельного напряжения σ_{np} , напряжения перехода в вынужденно-эластическое состояние σ_{ϵ_3} , и работы разрушения S_{np} для немодифицированного ПММА и ПММА, модифицированных добавками сополимеров РВАСТ1 и РВАСТ2.

| Сополимер | ω , мас.% | E_{1cp} , МПа | E_{2cp} , МПа | σ_{np} , МПа | σ_{ϵ_3} , МПа | S_{np} , МПа |
|-----------|------------------|-----------------|-----------------|---------------------|-----------------------------|----------------|
| – | 0 | 2000±30 | 80±3 | 65±3 | 127±3 | 1,06 |
| РВАСТ1 | 1 | 1600±31 | 70±2 | 77±5 | 119±3 | 1,85 |
| | 3 | 1900±6 | 60±1 | 66±3 | 120±3 | 1,15 |
| | 5 | 1800±36 | 70±2 | 67±5 | 114±4 | 1,24 |
| | 10 | 1800±69 | 67±5 | 52±2 | 99±2 | 0,75 |
| РВАСТ2 | 1 | 1700±79 | 85±4 | 85±5 | 125±3 | 2,13 |
| | 3 | 1600±3 | 75±2 | 92±2 | 129±2 | 2,64 |
| | 5 | 1500±6 | 81±2 | 65±3 | 98±1 | 1,41 |

Видно, что модифицированные сополимерами полиметилметакрилаты имеют более низкий средний модуль упругости (E_1), поскольку сополимеры PBAST1 и PBAST2 являются эластомерами с температурой стеклования близкой к температуре стеклования гомополимера н-бутилакрилата ($-54\text{ }^\circ\text{C}$), так как содержание стирола в сополимере составляет всего 5 мас.%. Присутствие в стеклообразном полиметилметакрилате эластомерной добавки увеличивает свободный объем, что подтверждается уменьшением модуля вынужденной эластичности E_2 . Однако величина предельного напряжения $\sigma_{пр}$ для ПММА, модифицированных сополимерами, увеличивается, что связано с увеличивающейся способностью модифицированных ПММА запасать энергию до их разрушения. С этим связано увеличение работы разрушения $S_{пр}$.

Исследование свойств модифицированных полиметилметакрилатов методом динамического механического анализа (ДМА)

В результате исследования модифицированных полиметилметакрилатов методом ДМА были определены температуры стеклования T_g различными способами (см. табл. 4).

Таблица 4. Температуры стеклования немодифицированного и модифицированных ПММА добавками сополимеров PBAST1 и PBAST2 (ДМА, частота 5 Гц, амплитуда деформации 30 мкм, 2 °/мин).

| Сополимер | ω , мас.% | T_g^{ons} , °C | T_g^{mid} , °C | T_g^{max} , °C |
|-----------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| – | 0 | 120 | 127 | 140 |
| PBAST1 | 1 | 117 | 125 | 139 |
| | 3 | 113 | 121 | 137 |
| | 5 | 119 | 124 | 142 |
| | 10 | 115 | 123 | 136 |
| PBAST2 | 1 | 120 | 125 | 140 |
| | 3 | 116 | 123 | 139 |
| | 5 | 117 | 123 | 137 |

Видно, что температуры стеклования незначительно уменьшаются при увеличении содержания добавок сополимеров БА и СТ. Температуры стеклования модифицированных полиметилметакрилатов имеют значения

ниже, чем у полиметилметакрилата без добавок. Так как сополимеры БА и СТ при комнатной температуре находятся в высокоэластическом состоянии, и введение их в полиметилметакрилат увеличивает свободный объем в оргстекле и, как следствие, сегментальную подвижность полиметилметакрилатных цепей.

Исследование светопропускания модифицированных полиметилметакрилатов в УФ и видимой области

Анализ кривых (рис. 4) показывает, что при введении в полиметилметакрилат добавок сополимеров PBAST1 и PBAST2 понижается коэффициент пропускания по сравнению с полиметилметакрилатом без добавок. В видимой области коэффициент пропускания органических стекол с 1 %-ым содержанием добавки сополимера (см. кривые 2 и 5 на рис. 4) примерно на 5-10% ниже, чем у полиметилметакрилата без добавок, светопропускаемость которого сохраняется на уровне 92 % во всей области видимого света. При этом светопропускание ПММА, модифицированного 1 мас.% сополимера PBAST2 с $M_w = 32600$ (см. кривую 5 на рис. 4), выше, чем у ПММА, модифицированного 1 мас.% сополимера PBAST1 с $M_w=9000$ (см. кривую 2 на рис. 4). Это связано с уменьшением содержания фрагментов БТК. Увеличение содержания сополимеров до 3 мас.% приводит к еще большему снижению светопропускания. При этом светопропускание органического стекла, содержащего 3 мас.% сополимера PBAST1 (см. кривую 3 на рис. 4), больше, чем у оргстекла, содержащего 3 мас.% сополимера PBAST2 (см. кривую 6 на рис. 4). То есть наблюдается обратная зависимость.

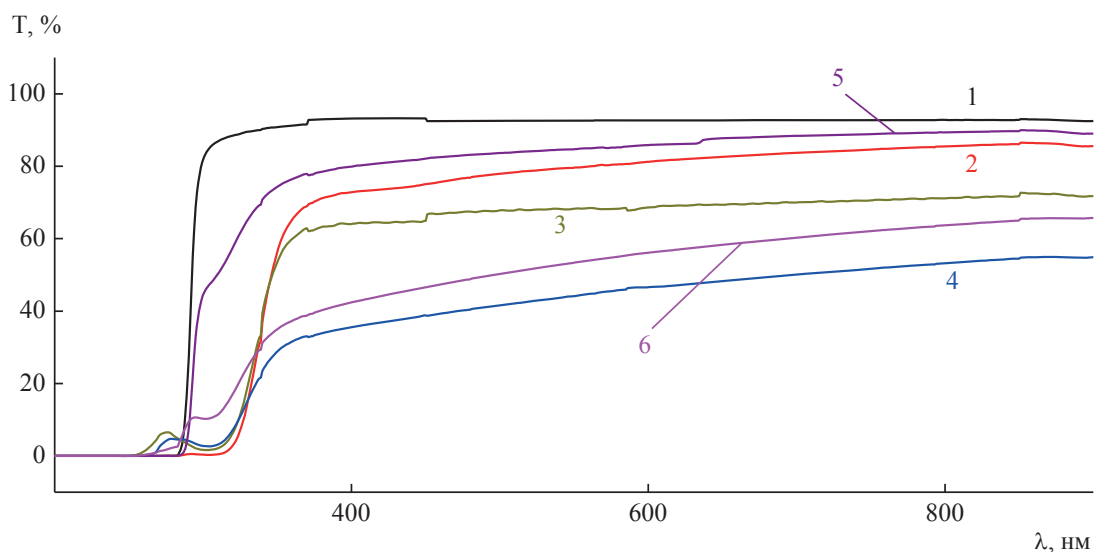


Рис. 4. Спектры пропускания немодифицированного полиметилметакрилата (1) и органических стекол с добавками сополимеров PBAST1 при его содержании 1 (2), 3 (3) и 5 мас.% (4) и PBAST2 при его содержании 1(5) и 3 мас.% (6) в УФ и видимой области света

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом «живой» радикальной полимеризации по механизму обратимой передачи цепи синтезированы и охарактеризованы комплексом физико-химических методов два сополимера н-бутилакрилата и стирола с молекулярной массой, отличающейся в ~ 3 раза, и исследовано влияние их содержания в полиметилметакрилате на его деформационно-прочностные и оптические свойства.

Показано, что присутствие модификаторов приводит к уменьшению модуля упругости не более чем на 20 %, в то время как работа разрушения увеличивается на 75-150 % в зависимости от молекулярной массы сополимера и имеет максимальное значение при содержании модификаторов 1-3 мас.%.

Установлено, что полиметилметакрилаты, модифицированные добавками сополимеров н-бутилакрилата и стирола, имеют высокие температуры стеклования, поэтому теплостойкость модифицированных оргстекол остается на прежнем уровне. Светопропускаемость оргстекол, модифици-

рованных линейными сополимерами, остается приемлемой для прозрачных изделий только при содержании модификаторов, не превышающем 3 мас. %.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Гудимов М.М., Перов Б.В.* Органическое стекло. М.: Химия, 1981.
2. *Зверев В.А.* Оптические материалы. СПб.: СПб НИУ ИТМО, 2013.
3. *Николаев В.Н., Сверчкова Н.А., Николаева Л.И., Гурьянова Н.Г.* Пат. 1599387 СССР. 1986.
4. *Мальков Д.В., Разинская И.Н.* Пат. 891692 СССР. 1981.
5. *Numrich U., Wicker M., Rhein T., Siefert T.* Pat. 5726245 USA. 1998.
6. *Schultes K., Wicker M., Hoess W., Albrecht K.* Pat. 6890993B2 USA. 2005.
7. *Schultes K., Siefert T., Mueller R., Arndt T., Michler G.* Pat. 7179852B2 USA. 2007.
8. *Вишневский Д.В., Черникова Е.В., Плутанова А.В., Жуков А.С.* // Пластические массы. 2015. №11-12. С.3-6.
9. *Szwarc M.* // J. Polym Sci. 1998. Part A. №36.
10. *Черникова Е.В., Терпугова П.С., Гарина Е.С., Голубев В.Б.* // Высокомолекулярные соединения. А. 2007. Т.49. №2. С.208.
11. *Otsu T.* // Journal of Polymer Science. 1957. P.236–239.
12. *Belen'kii B.G.* // Nauchn. Priborostr. 2001. V.11. №3. P.3.
13. *Wyatt P.J.* // Anal. Chim. Acta 1993. V.272. P.1.
14. *Березин М.П., Королев Г.В.* // Высокомолекулярные соединения. А. 1980. Т.22. №8. С.1872.
15. *Brandrup, E.H. Immergut, E.A. Grulke, A. Abe, D.R. Bloch.* // Polymer handbook. J. Fourth edition. 1998.