

УДК 541.64:539.3

## ОСОБЕННОСТИ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ ФРОНТАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

И.А. Дьячков

*(кафедра аналитической химии; e-mail: ivan\_d99@mail.ru)*

**Изучены физико-механические свойства полиметилметакрилата (ПММА), полученного в режиме изотермической фронтальной полимеризации. Показано, что переход от объемной к фронтальной полимеризации позволяет получать материалы, обладающие более высокой температурой стеклования. Впервые построены спектры деформационных мод для ПММА, полученного методом фронтальной полимеризации.**

**Ключевые слова:** фронтальная полимеризация, физико-механические свойства, полиметилметакрилат, спектр деформационных мод.

В настоящее время полимерные конструкционные материалы используются практически во всех областях промышленного производства. На рынке конструкционных материалов, по данным ВТО, их доля составляет более 12%. С появлением новых технологий, возникает потребность в создании полимерных материалов с улучшенными эксплуатационными свойствами. Один из способов получения таких материалов заключается в полимеризации растворов полимеров в мономере. При этом можно использовать раствор полимера в мономере или наносить мономер на полимер. В последнем случае раствор полимера в мономере образуется на границе раздела мономер-полимер. Данный метод синтеза получил название фронтальная полимеризация. От других режимов полимеризации (например, объемного) такая полимеризация отличается наличием подвижной узкой (обычно плоской) пространственной границы, в которой происходит реакция (фронт реакции), отделяющей исходный мономер от конечного твердофазного продукта – полимера.

Явление фронтальной полимеризации мономеров было открыто в 1972 г. [1], а о возможности проведения изотермической фронтальной полимеризации было заявлено в работе по изучению методом ЭПР замурованных радикалов в матрице полиметилметакрилата [2]. Проведенные исследования показали большие возможности фронтальной полимеризации для получения оптически чистых полимерных стекол практически неограниченной толщины [3].

На сегодняшний день выделяют три основных способа проведения фронтальной полимеризации: 1) термоиницируемая фронтальная полимеризация

[1, 4–6]; 2) фотоиницируемая фронтальная полимеризация [7–9]; 3) изотермическая фронтальная полимеризация [3, 10–17].

Существует ряд работ, посвященных изучению кинетических особенностей процесса радикальной полимеризации во «фронтальном» режиме, а также условиям, необходимым для ее проведения [1–18]. Однако несмотря на достаточно большой объем экспериментальных и расчетных данных по кинетике и условиям процесса фронтальной полимеризации, в литературе мало сведений о свойствах получаемых материалов и об их особенностях.

Настоящая работа посвящена изучению физико-механических свойств ПММА, полученного методом фронтальной полимеризации, и сравнению их со свойствами полимеров, полученных традиционным путем.

### Экспериментальная часть

**Реагенты, аппаратура.** В работе использовали очищенный от ингибитора метилметакрилат (ММА), (чистота 99,9%, ОАО «Дзержинское органическое стекло»). Чистоту мономера контролировали методом газо-жидкостной хроматографии. Инициатор – дициклогексилпероксидикарбонат (ЦПК) изготовлен НИИполимеров им. В.А. Каргина, его очищали путем перекристаллизации из насыщенного раствора этанола. Механические испытания проводили на динамометре «UTS-100» (Германия) в режиме одноосного сжатия при 20°C. Скорость нагружения составляла  $1,7 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ .

Термомеханические исследования проводили на приборе «Rheometrics RSA-II» (США) в режиме постоянно действующей нагрузки (50 г). Скорость на-

грева образцов составляла 5 и 10°C/мин. Температуру стеклования определяли методом ДСК на приборе "Mettler" DSC со скоростью нагрева 10°C/мин.

**Методика получения "фронтального" ПММА.** Фронтальную полимеризацию ММА проводили следующим образом. Готовили "подложку" путем полимеризации ММА в массе (концентрация ЦПК составляла 0,03–0,1 М) на воздухе при 20°C. На подложку сверху наливали чистый ММА (высота столба мономера при этом составляла ~3–4 см). Затем систему оставляли полимеризоваться на воздухе. После того как образующаяся полимер-мономерная смесь затвердела, образец, не вынимая из емкости, ступенчато отжигали для дополимеризации остаточного мономера при 50, 80 и 130°C. Время отжига составляло 5 мин на 1 мм высоты образца. Из разных частей полученного таким образом полимерного тела были выточены образцы цилиндрической формы с равными (~5 мм) высотой и диаметром. После механической обработки образцы отжигали при 130°C.

**Термостимулированное восстановление (ТСВ)** образцов исследовали путем их отжига в термошкафу в температурном интервале 20–130°C. При каждом значении температуры деформированные образцы выдерживали до достижения постоянного значения вы-

соты образца. Точность измерения высоты образца составляла  $\pm 0,5\%$ .

**Построение спектров ТСВ.** Спектры ТСВ получали путем численного дифференцирования кривой термостимулированного восстановления.

### Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлена типичная термомеханическая кривая ПММА. Ее можно условно разделить на четыре участка. Рост  $\Delta L$  на первом участке (I) обусловлен тепловым расширением образца, находящегося в стеклообразном состоянии. На втором участке (II) происходит расстекловывание полимера, и поэтому значение  $\Delta L$  под действием нагрузки уменьшается. Температуру стеклования ( $T_c$ ) определяли, как показано на рис. 1. На третьем участке (III) происходит рост  $\Delta L$  за счет теплового расширения полимера, находящегося в расстеклованном (каучукообразном) состоянии. На четвертом участке (IV) полимер переходит в вязкотекучее состояние, а в некоторых случаях наблюдается термическая деградация образца.

**Исследование фронтального ПММА термомеханическим методом.** На рис. 2 представлены термомеханические кривые ПММА, полученного как

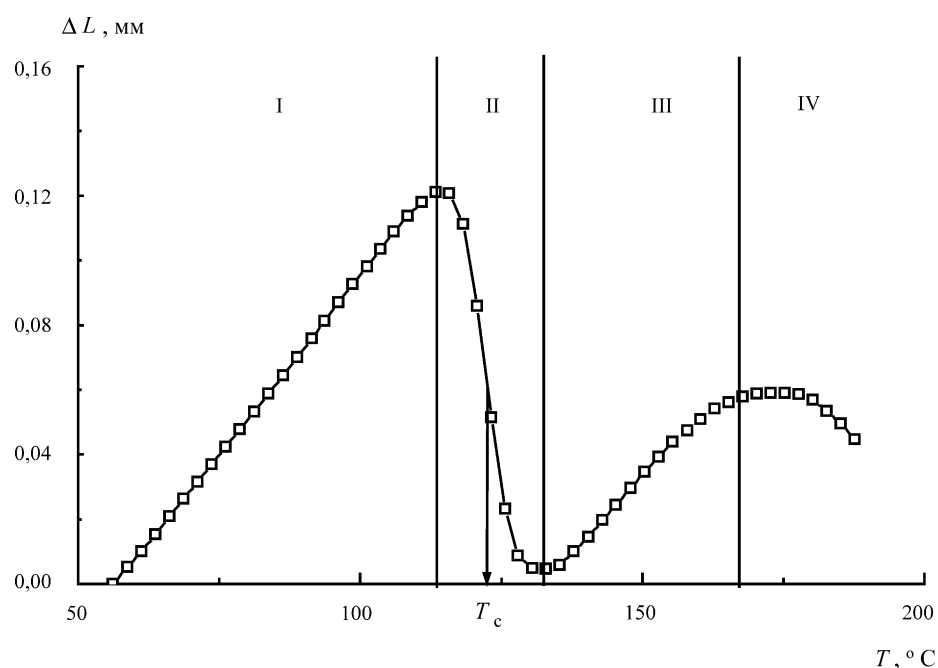


Рис. 1. Термомеханическая кривая ПММА, полученного традиционным способом ( $V = 5^\circ\text{C}/\text{мин}$ , 50 г);  $T_c$  – температура стеклования

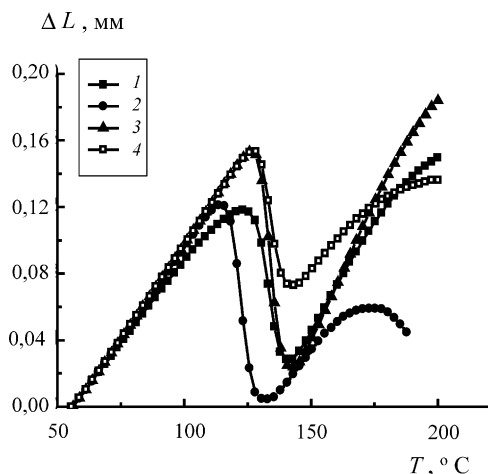


Рис. 2. Термомеханические кривые ПММА, полученного методом фронтальной полимеризации и обычным способом: 1 – образец взят из верхней части фронта ПММА ( $C_{\text{ЦПК}} = 0,03 \text{ M}$ ), 2 – “обычный” ПММА, 3 – образец взят из средней части фронта ( $C_{\text{ЦПК}} = 0,03 \text{ M}$ ), 4 – образец взят с границы подложка-фронт ( $C_{\text{ЦПК}} = 0,03 \text{ M}$ );  $V = 5^\circ\text{C}/\text{мин}$ , 50 г

фронтальным способом, так и обычным блочным. Из полученных данных видно, что переход “стекло–каучук” в случае фронтального способа сдвинут в область более высоких температур (табл. 1). В то

время как “фронтальный” ПММА только “готовится” к расстекловыванию, “обычный” уже находится почти в полностью расстеклованном состоянии. Таким образом, значение  $T_c$  полимера, полученного по методу фронтальной полимеризации, выше, чем у ПММА, полученного обычным способом. Это подтверждают и данные ДСК (табл. 1). Более того, как видно на рис. 2, в области высоких температур ( $190^\circ\text{C}$  и выше) полимер, полученный методом фронтальной полимеризации, не имеет тенденции к течению. При температуре выше  $220^\circ\text{C}$  наступает термодеструкция полимерного тела. Вероятно, это связано с тем, что методом фронтальной полимеризации удается получить полимер более высокой молекулярной массы, чем при обычной блочной полимеризации [3].

Известно, что для полимеров, находящихся в стеклообразном состоянии, такие важные физико-механические характеристики, как напряжение вынужденной эластичности ( $\sigma_{\text{в.э.}}$ ), величина деформации вынужденной эластичности ( $\epsilon_{\text{в.э.}}$ ) и т.д., зависят от разницы между температурой стеклования ( $T_c$ ) и текущей температурой эксперимента [19].

В связи с тем, что “фронтальный” ПММА имеет более высокую температуру стеклования, интересно узнать, как поведет себя данный материал при меха-

Таблица 1

Значения температуры стеклования и текучести ПММА

Образец	$C_{\text{ЦПК}}, \text{M}^*$	$T_c, ^\circ\text{C}$ (ДСК)	$T_c, ^\circ\text{C}$ (термомеханический метод)	$T_{\text{тек.}}, ^\circ\text{C}$
Блочный ПММА (обычный)	–	105	120	194
Блочный ПММА (подложка)	$1 \times 10^{-1}$	106,3	122	173
Фронтальный полимер	$1 \times 10^{-1}$	118,4	140	–
	$3 \times 10^{-2}$	116,9	–	–
Фронтальный полимер, низ фронта	$1 \times 10^{-1}$	118,5	137	–
Фронтальный ПММА, середина фронта		–	141	–
Фронтальный ПММА, верх фронта		–	144	–
Фронтальный ПММА, перпендикулярный движению фронта		–	141	–

\*Для ПММА, полученного фронтальной полимеризацией, концентрация ЦПК в подложке.

нических испытаниях. Можно ожидать, что механическое поведение материала будет носить анизотропный характер в зависимости от ориентации к направлению фронтальной полимеризации.

**Изучение механических характеристик** в режиме одноосного сжатия показало, что значения величин  $\sigma_{в.э.}$  и  $\varepsilon_{в.э.}$  “фронтального” и “обычного” ПММА совпадают (табл. 2). Однако обработка данных в нормированных координатах  $\sigma/\sigma_{в.э.} = f(\varepsilon/\varepsilon_{в.э.})$ , предложенных в [19], показала, что до предела вынужденной эластичности кривые полностью совпадают. При значениях деформации, превышающих  $\varepsilon_{в.э.}$ , ориентационное упрочнение для “фронтального” ПММА наступает раньше (рис. 3). Подобное поведение характерно для сшитых полимерных стекол [20]. Таким образом, обнаруженный эффект повышения  $T_c$  можно объяснить исходя из представлений “фронтального” ПММА как частично сшитой полимерной системы. При этом узлы сшивки имеют не химическую, а физическую природу. Действительно, образующийся в ходе фронтальной полимеризации полимер обладает гораздо большей молекулярной массой, нежели при традиционном получении [3]. Поэтому вполне логично предположить, что линейная концентрация

Т а б л и ц а 2

Значения основных механических характеристик образцов ПММА

Номер образца	ПММА	$\sigma_{в.э.} \times 10^{-6}$ , Па	$\varepsilon_{в.э.}$ , %
1	вдоль фронта, середина верхнего слоя образца	11,1	13,1
2	вдоль фронта, край верхнего слоя образца	11,3	12,8
3	поперек фронта, край нижнего слоя образца	11,3	12,9
4	вдоль фронта, середина нижнего слоя образца	11,7	13,1
5	поперек фронта, середина верхнего слоя образца	12,5	13,3
6	вдоль фронта, край нижнего слоя образца	11,7	12,9
7	поперек фронта, середина нижнего слоя образца	11,2	12,8
8	поперек фронта, край верхнего слоя образца	11,7	12,8
9	традиционный	12,6	13,2

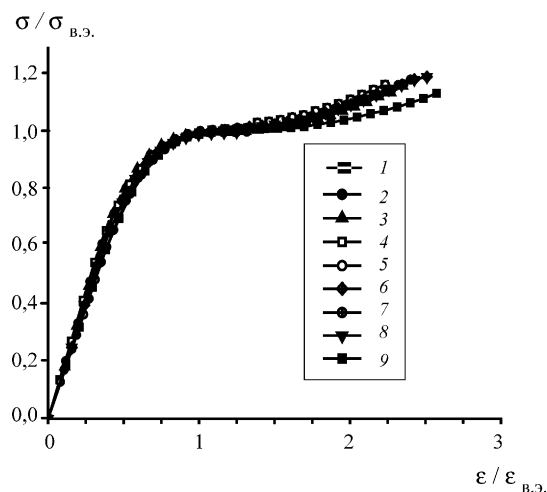


Рис. 3. Нормированная кривая деформации в режиме одноосного сжатия для фронтального и традиционного ПММА (номера кривых соответствуют номерам образцов в табл. 2)

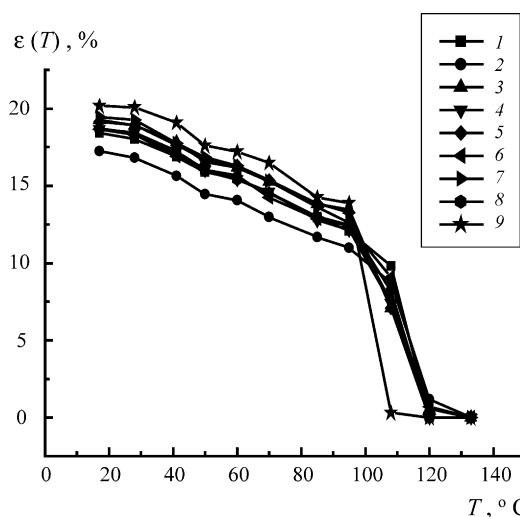


Рис. 4. Кривые ТСВ “фронтального” и “обычного” ПММА, предварительно деформированных на 30% (скорость деформации  $1,7 \times 10^{-4}$ ,  $T = 20^\circ$ ) и отожженных при температуре деформации (номера кривых соответствуют номерам образцов в табл. 2)

физических узлов вдоль макромолекулы будет больше в случае “фронтального” ПММА.

Повышение значения  $T_c$  “фронтального” ПММА по сравнению с “традиционным” можно объяснить тем, что они имеют разную микротаكتичность. Согласно работе [21], с увеличением доли цепей, обладающих синдиотактической структурой, возрастает значение  $T_c$  полимера. Поэтому можно предположить, что в условиях изотермической фронтальной полимеризации образуется полимер, в котором доля цепей с синдиотактической структурой выше, нежели в полимере, полученном традиционным способом, т.е. объемной полимеризацией.

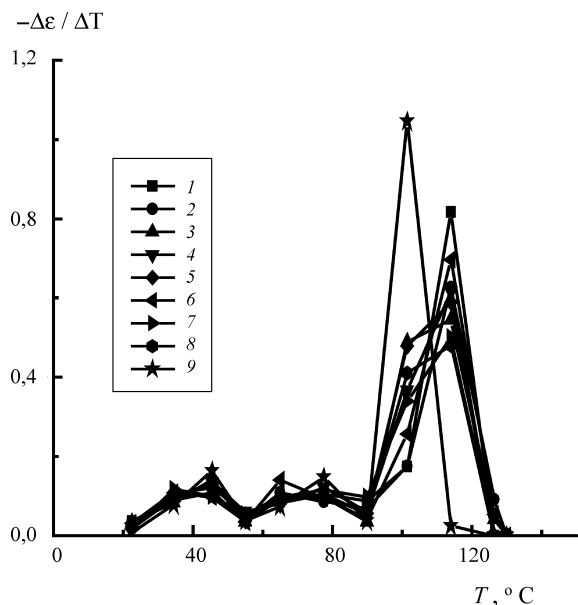


Рис. 5. Спектр деформационных мод “фронтального” ПММА ( $C_{цпк} = 0,03 \text{ M}$ ) (номера кривых соответствуют номерам образцов в табл. 2)

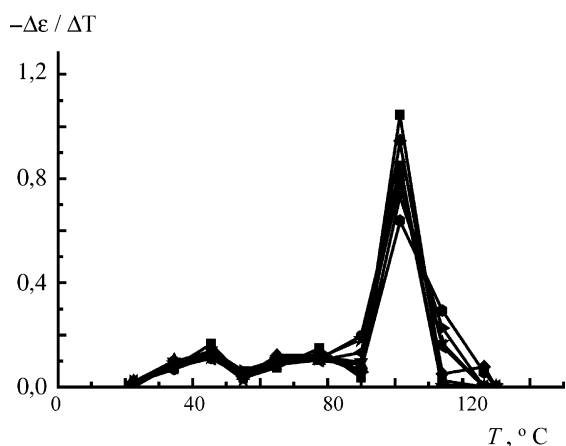


Рис. 6. Спектр деформационных мод “фронтального” ПММА ( $C_{цпк} = 0,1 \text{ M}$ ) (образцы взяты из тех же областей “фронтального” ПММА, что и в табл. 2)

**Термостимулированное восстановление деформированного ПММА.** На рис. 4 приведены кривые ТСВ в квазиравновесных условиях для полимеров, полученных методом фронтальной полимеризации и обычным способом. Поведение их совпадает. Для “фронтального” ПММА, как и для “обычного”, характерно низкотемпературное (ниже температуры стеклования) восстановление. Эффект повышения  $T_c$  в случае восстановления выражен тем, что “фронтальный” образец восстанавливается полностью гораздо позже.

В соответствии с работой [22], деформированные полимерные стекла при заданной температуре отжига  $< T_c$  восстанавливаются до постоянной величины остаточной деформации. При этом значение остаточной деформации определяется только конечной температурой отжига, а не путем ее достижения. В связи с этим введена функция распределения  $\rho(T) = d\varepsilon/dT$ . Она обозначена как спектр деформационных мод, распределенный по температурам отжига.

Кривые ТСВ на рис. 4 получены в условиях квазиравновесного отжига, поэтому по ним можно легко построить спектр деформационных мод путем численного дифференцирования этих зависимостей. На рис. 5, 6 приведены спектры восстановления изучаемых образцов ПММА. На спектре ТСВ можно четко различить две составляющие, две моды: низкотемпературную (ниже  $T_c$ ) и высокотемпературную (в области  $T_c$ ). Из представленных данных хорошо видно, что низкотемпературная компонента изучаемых полимеров ведет себя одинаково. Однако в области  $T_c$  высокотемпературная мода для ПММА, полученного методом фронтальной полимеризации, сдвинута в область более высоких температур, хотя форма данной моды одинакова как для “фронтального”, так и для “обычного” ПММА. Сдвиг высокотемпературной моды в область более высоких температур, наблюдающийся при низкой концентрации инициатора в подложке (см. рис. 5), еще раз подчеркивает увеличение температуры стеклования. Для высокой концентрации инициатора ход спектра идентичен ходу спектра “обычного” ПММА (см. рис. 6). Это связано, по-видимому, с тем, что инициатор в большом количестве вымывается в объем и наряду с фронтальной полимеризацией протекает фоновая, в нашем случае обычная, полимеризация. В случае низкой концентрации инициатора диффундирующая из подложки в объем мономера часть инициатора эффективно ингибируется кислородом (полимеризация идет на воздухе). При высокой концентрации инициатора растворенного кислорода оказывается недостаточно. В этом случае образуется смесь двух полимеров – “фронтального” и “обычного”. Эту гипотезу подтверждает наличие “плеча” в области высоких температур у высокотемпературной моды для случая с большой концентрацией инициатора. Более того, сдвиг спектра ТСВ в сторону большей температуры позволяет исключить “кинетический” эффект.

Таким образом, на примере ПММА показано, что переход от традиционного метода получения поли-

мерных стекол (полимеризация в объеме) к фронтальному позволяет получать материалы с более высокой температурой стеклования. При этом физико-механи-

ческие характеристики «фронтального» полимера не отличаются от характеристик полимера, полученного традиционным путем.

Автор выражает благодарность Г.М. Луковкину и М.С. Аржакову за помощь в обсуждении и интерпретации результатов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чечило Н.М., Хвиливицкий Р.Я., Ениколопан Н.С. // ДАН СССР. 1972. **204**. С. 1180.
2. Ханукаев Б.Б., Кожушнер М.А., Ениколопан Н.С. // Докл. физ. хим. 1974. **214**. С. 84.
3. Ениколопан Н.С., Кожушнер М.А., Ханукаев Б.Б. // Докл. Физ. Хим. 1974. **217**. С. 676.
4. Чечило Н.М., Ениколопан Н.С. // Докл. физ. хим. 1975. **221**. С. 392.
5. Koike Y.; Hatanaka H., Otsuka Y. // Appl. Opt. 1984. **23**. P. 1779.
6. Briskman V. A.; Kostarev K. G. // Polym. Prepr. (Am Chem. Soc. Div. Polym. Chem.). 2000. **41**. P. 1054.
7. Briskman V. A. // Adv. Space Res. 1999. **24**. P. 1199.
8. Golubev V. B.; Gromov D. G.; Korolev B. A. // J. Appl. Polymer Science. 1992. **46**. P. 1501.
9. Gromov D. G.; Frisch H. L. // J. Appl. Polym. Science. 1992. **46**. P. 1499.
10. Zhang Q.; Wang P.; Zhai Y. // Macromolecules. 1997. **30**. P. 7874.
11. Spade C. A.; Volpert V. A. // Mathematical and Computer Modelling. 1999. **30**. P. 67.
12. Spade C. A.; Volpert V. A. // Macromol. Theory Simul. 2000. **9**. P. 26.
13. Masere J.; Lewis L. L.; Pojman J. A. // J. Appl. Polym. Sci. 2001. **80**. P. 686.
14. Lewis L. L.; DeBisschop C. S.; Pojman J. A.; Volpert V. A. // J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem. 2005. **43**. P. 5774.
15. Lewis L. L.; Massey K. N.; Meyer E. R.; McPherson J. R.; Hanna J. S. // Optics and Lasers in Engineering. 2008. **46**. P. 900.
16. Ефимов А.Л., Бугрова Т.А., Дьячков А.И. // Пластические массы. 1989. № 12. С. 70;
17. Ефимов А.Л. Дис. ... канд. хим. наук. М., 1993.
18. Арулин В.И., Ефимов А.Л., Кучерявая В.И., Дьячков А.И. // Пластические массы. 1989. № 12. С. 15.
19. Луковкин Г.М., Аржаков М.С., Аржаков С.А. // ДАН. 2002. **384**. С. 642.
20. Луковкин Г.М., Аржаков М.С., Аржаков С.А. // ДАН. 2000. **373**. С. 56.
21. Белоконь З.А., Скоробогатова А.Е., Грибкова Н.Я., Аржаков С.А., Бакеев Н.Ф., Козлов П.В., Кабанов В.А. // ДАН СССР. 1974. **214**. С. 1096.
22. Бартнев Г.М. // ВМС. А. 1999. №6. С. 945.

Поступила в редакцию 24.04.09

## PICULIARITIES OF PHISICO-MECHANICAL BEHAVIOR OF POLYMETHYLMETHACRYLATE (PMMA), OBTAINED BY FRONTAL POLYMERIZATION

I.A. Dyachkov

(Division of Analytical Chemistry)

**Picularities of physico-mechanical behavior of polymethylmethacrylate (PMMA), obtained by isothermal frontal polymerization. It was shown that transition from volumetrical to frontal polymerization allows to produce materials, that possess high glasstransition temperature. Spectra of deformation modes for PMMA, produced by frontal polymerization, were made for the first time.**

**Key words:** *frontal polymerization, physico-mechanical properties, polymethylmethacrylate, spectra of deformation modes.*

**Сведения об авторе:** Дьячков Иван Александрович – мл. науч. сотр. кафедры аналитической химии химического факультета МГУ (ivan\_d99@mail.ru).