

УДК 541.6:620.187:539.4

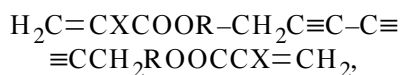
Ю.М.Сивергин, С.М.Киреева

ПОВЕДЕНИЕ БИТРЕХМЕРНЫХ ПОЛИМЕРОВ В УСЛОВИЯХ ОДНООСНОГО ДЕФОРМИРОВАНИЯ

На основе диацетиленсодержащих диметакрилатов синтезированы битрехмерные полимеры и выявлено их поведение в условиях одноосного растяжения и сжатия. Структура битрехмерных полимеров включает две пространственные взаимосвязанные сетки — шитые полиметакрилатные макроцепи и макроцепи с системой сопряженных связей, образующихся в результате протекания полимеризации по различным функциональным группам, содержащихся в одной мономерной молекуле. Это обуславливает рост модуля упругости и уменьшение деформационной способности у битрехмерных полимеров по сравнению с их аналогами — трехмерными полимерами олигоэфирметакрилатов.

ВВЕДЕНИЕ. Трехмерные полимеры, получаемые на основе эпоксидных олигомеров, олигоэфир(мет)акрилатов, полиаллиловых соединений, олигомалеинатов, фенолформальдегидных смол и других соединений, хорошо известны и изделия на их базе используют во многих отраслях хозяйства в различных странах мира. Для изготовления изделий из трехмерных полимеров распространено также применение композиций, образующих взаимопроникающие сетки.

Нами развита идея синтеза битрехмерных полимеров (термин предложен нами) на основе диацетилен- (и полиацетилен) содержащих ди(мет)акрилатов (ДАА). Реализация этой идеи послужила основой развития нового направления в химии и физике высокомолекулярных соединений. Мономеры и олигомеры ДАА содержат два типа функциональных групп — концевые (мет)акрилатные группы и диацетиленовые группы в олигомерном блоке мономера типа

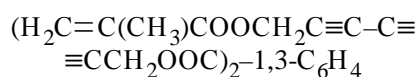


где X = H, CH₃; R — алк- или арилпроизводное либо отсутствует [1, 2].

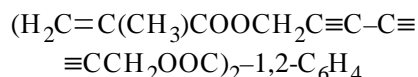
В процессе свободно-радикальной полимеризации подобных соединений образуются две взаимосвязанные пространственные сетки — поли(мет)акрилатная и поливинилацетиленовая, содержащая систему сопряженных связей [1—4]. В данной работе мы рассмотрим пове-

дение некоторых битрехмерных полимеров в условиях одноосного растяжения и сжатия.

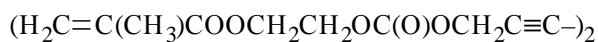
ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Методом неравновесной конденсации и конденсационной теломеризации были синтезированы следующие ДАА [1, 2, 4]:



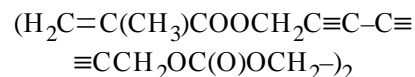
бис(метакрилоилокси-1-гекса-2,4-диин-6-окси)-1,3-фталоил (МГД-и-Ф);



бис(метакрилоилокси-1-гекса-2,4-диин-6-окси)-1,2-фталоил (МГД-о-Ф);



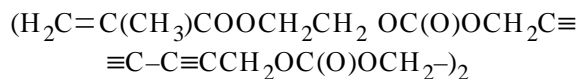
бис(метакрилоилоксиэтиленоксикарбонилокси)-1-гекса-2,4-диин-6 (МЭКГД);



бис(метакрилоилокси-1-гекса-2,4-диин-6-оксикарбонилокси)этилен (МГДКЭ);



1,6-ди(метакрилоилокси)гекса-2,4-диин (МГАЦ);



бис(метакрилоилоксиэтиленоксикарбонилокси-

-1-гекса-2,4-диин-6-оксикарбонилокси)этилен (МЭ-КГДКЭ).

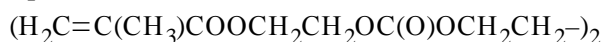
Синтезированы и некоторые из аналогов ДАА, не содержащих диацетиленовые группы, а именно олигоэфирметакрилаты (ОЭА):



диметакрилоилокси-1,6-гексаметилен (МГ);



бис(метакрилоилокси-1,6-гексаметиленокси)-1,2-фталоил (МГМ-о-Ф);



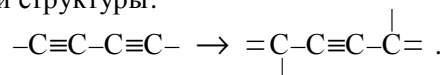
бис(метакрилоилоксиэтиленоксикарбонилокси)-1,4-тетраметилен (МЭКБ).

Свободно-радикальную полимеризацию ДАА проводили в присутствии окислительно-восстановительной системы гидропероксид кумола (0.5–1 % мас.) — раствор V_2O_5 (0.05–0.2 % мас.) в трибутилфосфате при комнатной температуре в течение 24–48 ч в литьевой форме; затем образцы удаляли из формы и подвергали термообработке при $T=400–420$ К в течение 12–24 ч. Степень превращения по двойным связям составляла 92–96 % [4]. Деформационно-прочностные свойства полимеров определяли на универсальной машине типа ТТ-ДМ-Л фирмы Инстрон при скорости деформирования (V_ϵ) $0.007–0.009$ мин⁻¹ (растяжение, деформацию определяли на базе 10 мм) и $0.05–0.09$ мин⁻¹ (сжатие).

Исходные ДАА являются жидкостями с окраской от светло-желтой до темно-красной, которая в процессе полимеризации ДАА изменяется до черного цвета, что типично для полимеров, содержащих макроцепи с системой сопряженных связей. Этот факт указывает на протекание полимеризации не только по двойным метакрилатным, но и по ацетиленовым связям. Исследование полимеров ДАА методами ЯМР ¹³С ВР ТТ, ИК-спектроскопии и ЭПР доказало присутствие в этих полимерах системы сопряженных связей [5]. В соответствии с результатами ЭПР-метода концентрация парамагнитных частиц равна $(2.7–9) \cdot 10^{17}$ спин/г, линия ЭПР имеет вид широкой резонансной линии, центральная часть которой описывается уравнением Лоренца, а края — уравнением Гаусса; g-фактор близок к значению 2.00232 с полушириной линии $\Delta H_{1/2}=6.5$ Гс.

Результаты методов ЯМР ¹³С ВР ТТ и ИК-

спектроскопии указывают на то, что полимеризация по диацетиленовым группам происходит по бикарбеновому механизму с образованием ениновой структуры:



В ходе полимеризации ОЭА, не содержащих диацетиленовые группы, их светло-желтая окраска сохраняется.

Формирование битрехмерной структуры в полимерах ДАА должно влиять и на релаксационные процессы, протекающие в этих полимерах в процессе одноосного деформирования образцов полимеров ДАА, а также на их механические свойства. Действительно, как видно из рис. 1 и 2, диаграммы растяжения и сжатия $\sigma(\epsilon)$ для полиме-

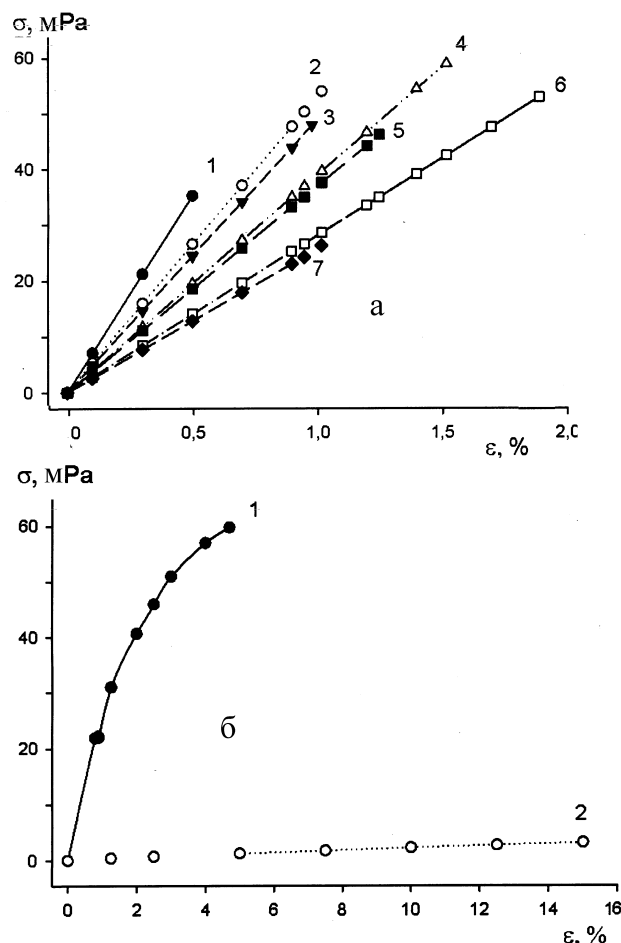


Рис. 1. Диаграммы растяжения полимеров ОЭА: а — МГАЦ (1), МГДКЭ (2), МГД-и-ф (3), МГД-о-Ф (4), МЭКГД (5), МЭКГДКЭ (6), МГ (7); б — МЭКБ (1), МГМ-о-Ф (2).

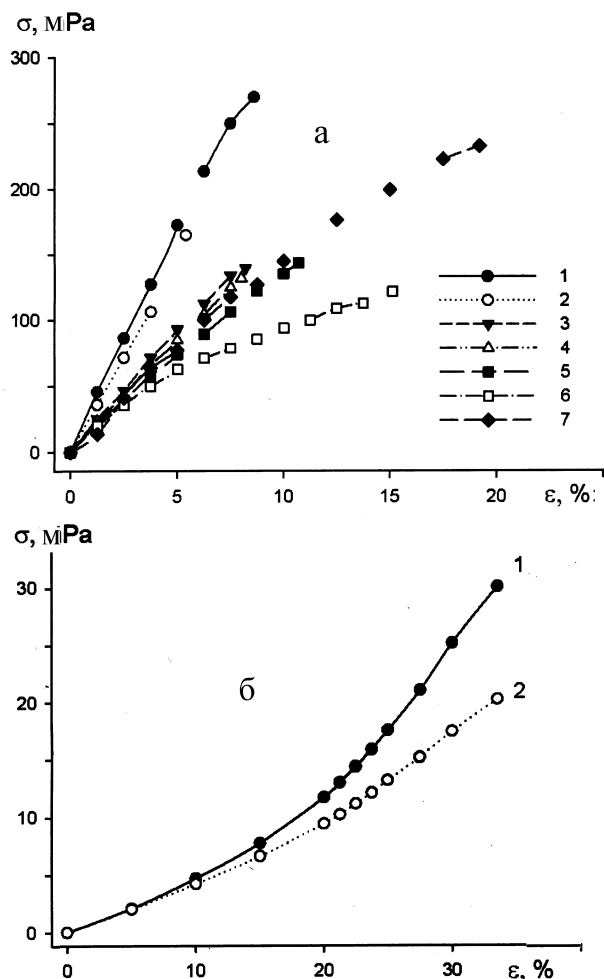


Рис. 2. Диаграммы сжатия полимеров ОЭА: *a* — МГАЦ (1), МГДКЭ (2), МГД-и-Ф (3), МГД-о-Ф (4), МЭКГД (5), МЭКГДКЭ (6), МГ (7); *б* — МГМ-о-Ф в координатах условное напряжение — ϵ (1), истинное напряжение — ϵ (2).

ров ДАА располагаются заметно выше аналогичных кривых для полимеров ОЭА, не обладающих битрехмерной структурой. У полимеров ДАА полиметакрилатная сетка дополнительно связана сеткой из макроцепей с системой сопряженных связей, резко затормаживающих разные формы молекулярного движения в полиметакрилатных макроцепях и олигомерных блоках (взаимный стерический эффект двух сеток, аналогичный действию роста числа шивок в случае трехмерных полимеров).

Значения модуля упругости E и деформации ϵ при одинаковых напряжениях σ у полимеров ДАА заметно превосходят значения этих же

параметров для обычных полимеров ОЭА (рис. 1, 2, таблица). Если представить, что полимеры ДАА не содержат сетки из макроцепей с сопряженными связями, то модуль упругости E должен уменьшаться бы в ряду полимеров МГАЦ > МЭКГД > МГДКЭ > МГД-и-Ф > МГД-о-Ф > МЭКГДКЭ вследствие понижения числа шивок в этом направлении. Но он, напротив, понижается в ряду полимеров МГАЦ > МГД-и-Ф > МГД-о-Ф > МГДКЭ > МЭКГД > МЭКГДКЭ (таблица), то есть имеет место иная закономерность, обусловленная присутствием двух типов пространственной сетки — полиметакрилатной и из сопряженных макроцепей. Наименьший модуль E у полимера МЭКГДКЭ обусловлен также наличием в макроцепях этого полимера четырех карбонатных групп, выполняющих роль шарнирных связей.

Из диаграмм растяжения и сжатия полимеров МГД-и-Ф и МГД-о-Ф (рис. 1, 2) следует, что для полимера МГД-и-Ф кривые $\sigma(\epsilon)$ располагаются несколько выше и для него характерны несколько более высокие значения E , предельного напряжения σ_{lim} и относительной деформации при разрушении ϵ_{lim} (таблица). Возможно, что в случае полимера МГД-о-Ф доля дефектности за счет циклообразования превышает подобную долю для полимера МГД-и-Ф.

Из сравнения диаграмм растяжения $\sigma(\epsilon)$ для битрехмерных полимеров ДАА и трехмерных полимеров ОЭА (аналоги, не содержащие второй сетки, например, пары полимеров МГД-о-Ф → ГМ-о-Ф, МГАЦ → МГ, МЭКГД → МЭКБ) ясно, что кривые $\sigma(\epsilon)$ для полимеров ДАА располагаются заметно выше кривых $\sigma(\epsilon)$ для трехмерных полимеров ОЭА (рис. 1, 2), и в случае полимеров ДАА практически не проявляется высокоэластическая составляющая деформации, характерная для трехмерных полимеров ОЭА. Очевидно, что вторая сетка существенно понижает молекулярную подвижность у битрехмерных полимеров, имеет место обеднение числа поворотных изомеров и ограничение числа и интенсивности релаксационных процессов, протекающих в процессе деформирования образцов, по сравнению с полимерами МГМ-о-Ф, МЭКБ, МГ, что сильно влияет на поведение битрехмерных полимеров в условиях одноосного растяжения и сжатия.

При одноосном сжатии полимеров ДАА высокоэластическая составляющая деформации также проявляется, исключая сильно сшитые поли-

Деформационно-прочностные характеристики полимеров ОЭА при одноосном растяжении и сжатии

Полимер	Растяжение			Сжатие *		
	σ_{lim} , мПа	ϵ_{lim} , %	E , мПа	σ_{lim} , мПа	ϵ_{lim} , %	E , мПа
МГАЦ	35.5/20.4**	0.5/0.3**	7050/6900**	270/247	8.6	3250
МГД-и-Ф	54	1.02	5300	140	8.2	2000
МГД-о-Ф	48	0/98	4880	132	8	1880
МГДКЭ	59	1.52	3890	165	4.8	3450
МЭКГД	46.3/13.5**	1.25/0.62**	3690/2180**	144/129	10.7	1790
МЭКГДКЭ	53	1.89	2800	122/103	15.2	1570
МГ	26.2	1.03	2550	233/188	19.2	1650
МГМ-о-Ф	3.2	15	32	30.1/20	33.5	41.6
МЭКБ	59.8/10***	4.7/5.1***	2430/216***	324/191	41	1770

* В числителе — условное, в знаменателе — истинное напряжение; ** $T = 427$, *** $T = 417$ К.

меры (например, полимер МГАЦ) (рис. 2). В качестве иллюстрации на рис. 2, б приведены две диаграммы сжатия — в координатах условного ($\sigma_{усл}$) и истинного ($\sigma_{ист}$) напряжения (последнее учитывает влияние роста площади образца в процессе его сжатия на вид кривой $\sigma(\epsilon)$ при $\epsilon_{lim} > 8\%$; если ϵ_{lim} меньше этой величины, то $\sigma_{ист}$ не рассчитывали ввиду незначительного различия между ними).

На величину прочности битрехмерных полимеров влияют два фактора. Во-первых, заторможенность релаксационных процессов, что замедляет перераспределение локальных напряжений, возникающих в процессе деформирования образцов на макроцепях. Этот фактор доказан в работе [6] на примере трехмерных полимеров олигокарбонат(мет)акрилатов. Там же показано, что с увеличением V_ϵ имеет место сдвиг кривых $\sigma(\epsilon)$ влево по оси ϵ , что связано с уменьшением доли реализующихся релаксационных процессов (происходит их отбор, они не успевают себя проявить). Во-вторых, микронеоднородный характер структуры образцов полимеров ДАА со слабой связанностью структурных элементов между собой и другие структурные дефекты, присущие трехмерным полимерам, как это было показано в работе [6], а также при моделировании методом Монте-Карло кинетики трехмерной полимеризации ОЭА и структурообразования в подобных

полимерах [7, 8], типа циклов, подвешенных к остову сетки различных групп, гранулометрическое распределение структурных элементов и др. Метод аннигиляции позитронов и позитрония в полимерах ДАА позволил оценить эффективные размеры элементарных свободных объемов (радиус областей свободного объема до 3—4 Å) и их количество (10^{16} — 10^{18} на $см^3$). С увеличением степени сшивания полимеров ДАА возрастают время жизни и интенсивность при аннигиляции в них позитрония и позитрона [9].

Таким образом, доказано существенное изменение деформационно-прочностных свойств в условиях одноосного растяжения и сжатия для битрехмерных полимеров ДАА, содержащих две пространственные взаимосвязанные химические сетки. На основе полимеров ДАА можно создавать высокомодульные композиционные материалы. Полимеры ОЭА, обладающие повышенным содержанием ацетиленовых групп, обладают специфическим свойством — быстрой скоростью сгорания, что может оказаться полезным при создании материалов специального назначения [10].

РЕЗЮМЕ. На основі діацетиленвмісних диметакрилатів синтезовано бітрехвимірні полімери і виявлено їх поведінку в умовах одноосного розтягу та стиску. Структура бітрехвимірних полімерів включає дві просторові взаємозв'язані сітки — зшиті поліметакрилатні макроланцюги і макроланцюги із системою супр'яжених зв'язків, що утворюються в результаті полімеризації за різними функціональними групами, які містяться в одній мономерній молекулі. Це зумовлює зростання модуля пружності та зменшення деформаційної здатності у бітрехвимірних полімерів порівняно з їх аналогами — трьохвимірними полімерами олігоєфірметакрилатів.

SUMMARY. Bi-three-dimensional polymers were synthesized on the basis of the diacetylene-containing dimethacrylates and their behaviour was revealed under the conditions of single-axis extension and compression.

The structure of bi-three-dimensional polymers contains two spatial inter-combined networks — the cross-linked polymethacrylate macrochains and the macrochains with the system of conjugated bonds, which are formed as a result of the proceeding polymerization of different functional groups, contained in one monomeric molecule. This fact causes the growth of the elasticity module and the decrease of the deformation ability for bi-three-dimensional polymers in comparison with three-dimensional polymers of oligoester methacrylates, which are the analogs of bi-three-dimensional polymers.

ЛИТЕРАТУРА

1. А с. № 1408793. -Опубл. 1988 (приоритет от 27.01. 1986).
2. А с. № 1419098. -Опубл. 1988 (приоритет от 27.01. 1986).
3. Сивергин Ю.М., Усманов С.М. Синтез и свойства олигоэфир(мет)акрилатов. -М.: Химия, 2000.
4. Сивергин Ю.М., Ярыгина Н.Ю. // Журн. орган. хи-

мии. -1997. -33, № 4. -С. 522—524.

5. Sivergin Yu., Os'kina O.Yu., Artemov D.Yu. et al. // Plaste u. Kautschuk. -1991. -38, № 7. -S. 231—235.
6. Сивергин Ю.М., Перникис Р.Я., Киреева С.М. Поликарбонат(мет)акрилаты. -Рига: Зинатне, 1988.
7. Сивергин Ю.М., Усманов С.М. Моделирование методом Монте-Карло трехмерной свободно-радикальной полимеризации тетрафункциональных мономеров. -М.: Алтайр, 2009. -Ч. 2, раздел 1, 2.
8. Сивергин Ю.М., Усманов С.М., Гайсин Ф.Р. Моделирование методом Монте-Карло трехмерной свободно-радикальной полимеризации тетрафункциональных мономеров. -М.: Алтайр, 2010. -Ч. 5.
9. Кевдина И.Б., Сивергин Ю.М., Шантарович В.П. // Химия высоких энергий. -1996. -30, № 2. -С. 145—150.
10. Сивергин Ю.М., Ярыгина Н.Ю., Оськина О.Ю. // Высокомолекуляр. соединения. -1995. -37Б, № 3. -С. 515—517.

Институт химической физики РАН, Москва

Поступила 02.08.2011

УДК 541.64 : 678.664 : 544.022.82

А.В.Губина, Н.В.Козак, Ю.П.Гомза, Е.В.Лобко

ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ ЗАМЕЩЕНИЯ ГИДРОКСИЛЬНЫХ ГРУПП ЭКЗОПОЛИСАХАРИДА НА ХАРАКТЕР БЛИЖНЕГО УПОРЯДОЧЕНИЯ ПОЛИГЛЮКАНУРЕТАНОВ

Синтезированы шитые полиглюкануретаны на основе микробного экзополисахарида ксантана и заблокированного полиизоцианата. Рентгенографическим методом и методом ЭПР с использованием нитроксильного парамагнитного зонда исследовано влияние соотношения гидрофильных и гидрофобных групп на структурные характеристики полиглюкануретанов — гидроксилсодержащих полиуретановых сеток на основе микробного экзополисахарида ксантана и заблокированного полиизоцианата.

ВВЕДЕНИЕ. Микробные полисахариды являются перспективными биополимерами, модификация которых позволяет получать новые сорбенты для очистки загрязненных вод. Для шитых полимерных систем на основе микробного полисахарида ксантана и заблокированного полиизоцианата (ПИЦ) — полиглюкануретанов (ПГУ) [1—4] было показано, что извлечение ионов металлов из водных растворов зависит от степени замещения ОН-групп полисахарида. Одной из причин такой зависимости могут быть структурные изменения в материале, поскольку изменение баланса гидрофильных ОН-групп и гид-

рофобных уретановых групп влияет на характер формирования первичных, вторичных и высших уровней структур, свойственных экзополисахариду ксантану [5, 6], а также на молекулярную подвижность макроцепей ПГУ [7, 8].

Однако влияние баланса гидрофильных и гидрофобных групп на структурные особенности ПГУ и на динамику макроцепей практически не изучалось. В данной работе структурные особенности полиглюкануретанов с разным содержанием уретановых групп исследовали рентгенографическим методом и методом ЭПР с помощью нитроксильного парамагнитного зонда.

© А.В.Губина, Н.В.Козак, Ю.П.Гомза, Е.В.Лобко, 2012