

## ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРНЫЕ СЕТКИ НА ОСНОВЕ РЕАКЦИОННОСПОСОБНЫХ СОПОЛИМЕРОВ н.-БУТИЛМЕТАКРИЛАТА И 3-(ТРИМЕТОКСИСИЛИЛ)ПРОПИЛМЕТАКРИЛАТА

© В.Н.Павлюченко, О.В.Сорочинская, С.Я.Хайкин, С.П.Федоров,  
Е.А.Соснов, С.С.Песецкий, С.С.Иванчев

Санкт-Петербургский филиал Института катализа им. Г.К.Борескова СО РАН  
Санкт-Петербургский государственный технологический институт  
Институт механики металлополимерных систем им. В.А.Белого НАН Белоруссии, Гомель

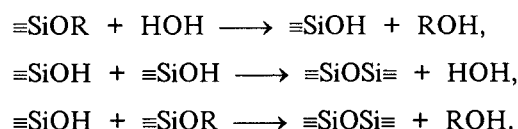
Поступило в Редакцию 22 ноября 2006 г.

*Исследованы особенности получения органо-неорганических сшитых структур, образующихся в результате последовательных процессов: сополимеризация н.-бутилметакрилата и 3-(триметоксисилил)пропилметакрилата, гидролиза триметоксисилановых групп сополимеров и конденсации образующихся силанольных групп. Дана количественная оценка функционального состава сетчатых сополимеров. Изучены физико-химические и механические характеристики полученных материалов в зависимости от состава сополимеров и условий проведения гидролитической конденсации.*

Создание сшивающихся полимерных систем на основе реакционноспособных олигомеров и полимеров – хорошо известный прием, используемый при получении пленок, покрытий и других полимерных изделий по технологии так называемого реакционного формования. Достоинство этого приема состоит в том, что сшивание полимера и формование изделия происходят как единая технологическая стадия, при этом возникающая трехмерная структура полимера придает изделию улучшенные механические, теплофизические и другие характеристики.

Данный подход ранее получил широкое распространение преимущественно в термореактивных системах, получаемых по поликонденсационному механизму. В настоящее время для синтеза сшитых систем применяют также полимеризационные сополимеры, содержащие различные функциональные группы (гидроксильные, карбоксильные, эпоксидные и другие). В такие системы, как правило, вводят низкомолекулярные добавки, вызывающие сшивание, т.е. фактически они являются «двухупаковочными композициями», поскольку сшиватель может быть введен в реакционную систему только перед ее использованием, что технологически не всегда удобно. Перспективнее системы, сшиваемые по безреагентной технологии, а если быть более точным, сшиваемые реагентами, содержащимися в окружающей среде. Известны, например, реакционноспособные сополимеры

с изоцианатными функциональными группами, сшивающиеся под действием влаги воздуха. Недостатком изоцианатных систем является их высокая токсичность. В этом отношении более привлекательно выглядят сополимеры, содержащие алкоксисилановые функциональные группы, обеспечивающие сшивание в результате следующих превращений:



При сшивании образуются гибридные сетки, содержащие органические и неорганические ( $\equiv \text{SiOSi} \equiv$ ) элементы. Такой подход получил распространение при синтезе органо-неорганических сеток на основе эпоксидных смол [1], полиуретанов [2] и поликарбонатов [3]. Синтезы сшитых полимеров по конденсационному механизму включают по крайней мере три стадии: получение олигомера по реакции поликонденсации, присоединение по концевым группам олигомера алкоксисилановых фрагментов при использовании функциональных триалкоксисиланов; структурирование полимерной системы при проведении гидролитической конденсации.

Синтез гибридных сеток по полимеризационному механизму в технологическом отношении несколько проще, так как получение полимера и его функцио-

нализация совмещаются в одном процессе. В ряде работ [4–6] рассмотрено получение органо-неорганических сеток с использованием акриловых сополимеров, в которые в качестве функционального сомономера при синтезе введены звенья 3-(триметоксисилил)пропилметакрилата (ТМПМ)  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ .

Имеются указания на то, что в процессах гидролиз-конденсации расходуются далеко не все функциональные группы [5, 7], т.е. система содержит набор, включающий метоксильные и силанольные группы, а также силоксановые связи, как продукт реакции конденсации. Ясно, что свойства сополимера и возможные области его применения будут зависеть от его функционального состава. Однако нам не удалось обнаружить в научной литературе количественные данные по содержанию функциональных групп в подобных системах. При прогнозировании свойств полимеров необходимо учитывать, что структурирование в рассматриваемых системах будет происходить не только за счет силоксановых сшивок, но и благодаря возникновению водородных связей между силанольными группами и электронодонорными фрагментами макромолекул [4, 8]. Следует также принять во внимание возможность возникновения в полимерной матрице при определенных условиях микро- или нановключений неорганической природы вследствие образования при конденсации  $\equiv\text{SiOH}$  групп значительного объема полисилоксановых структур. Хотя, выбирая правильно условия сополимеризации, последний фактор можно практически нивелировать. В работе [4] показано, что полимеризационная система приобретает гетерогенный характер только тогда, когда в мономерной смеси присутствуют более 40 мол.% ТМПМ. Аналогичная ситуация складывается при получении гибридных систем на основе полиметилметакрилата и тетраэтоксисилана (ТЭОС) [8]. Неорганическая фаза формируется только при содержании в реакционной системе более 20 мас.% ТЭОС.

Цель настоящей работы заключается в исследовании получения органо-неорганических сеток при структурировании сополимеров н.-бутилметакрилата (БМА) и ТМПМ в зависимости от содержания в сополимерах звеньев ТМПМ и условий проведения реакции гидролитической конденсации с количественной оценкой функционального состава образующихся промежуточных и конечных продуктов и изучением их свойств.

### Экспериментальная часть

В работе использовали БМА (Россия, ГОСТ 16756–71) и ТМПС фирмы «Fluka» с содержанием основного вещества 99%. Перед использованием мономеры дополнительно очищали вакуумной перегонкой. Растворители – бензол (ч.д.а., ГОСТ 5955–75), высу-

шенный над гидридидом кальция, хлороформ (х.ч., ТУ 2631-066-444493/79-01) использовали без дополнительной очистки.

Для инициирования полимеризации применяли пероксид бензонла, очищенный кристаллизацией из этанола.

В качестве катализатора гидролитической конденсации использовали 0.1 н. стандарт-титр  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , паратолуолсульфокислоту (ТСК) фирмы «MERCCK» и дибутилдилаурат олова (ДБДЛО) фирмы «Sigma-Aldrich».

Сополимеризацию БМА с ТМПС проводили в растворе бензола при массовом соотношении мономер:растворитель 1:5, концентрации инициатора 1% от массы сомономеров, температуре 70°C в запаянных стеклянных ампулах в атмосфере азота в течение 48 ч.

Исследование кинетики сополимеризации проводили методом газохроматографического анализа на хроматографе «Цвет-800» с пламенно-ионизационным детектором. Колонка длиной 2 м, диаметром 4 мм, заполненная жидкой фазой Carbowax 20M, нанесенной в количестве 5% на Inerton-Super с размером зерен 0.125–0.160 мм, при расходе газа-носителя (гелия) – 20 мл/мин, водорода и воздуха для работы детектора 20 и 200мл/мин соответственно; программируемый температурный режим от 80 до 140°C. Для количественного определения компонентов реакционной смеси использовали метод внутреннего стандарта, в качестве стандарта использовали толуол.

Морфологию сополимеров после проведения гидролитической конденсации исследовали методами атомно-силовой микроскопии (АСМ) на сканирующем зондовом микроскопе Solver P47 Pro (НТ-МДТ, Россия) в полуконтактном режиме (tapping mode) на воздухе. Образцы сканировали в режимах топографической съемки и фазового контраста, обеспечивающего выявление различий в составе участков поверхности образца из анализа изменений фазового сдвига амплитудно-частотной характеристики кантилевера, вызываемых адгезионными взаимодействиями [9].

Пленки получали при 25°C при относительной влажности воздуха 50–60% на фторопластовой подложке или на поверхности воды с целью ускорения гидролиза  $\equiv\text{SiOCH}_3$  групп.

Изучение гидролитической конденсации проводили методом FTIR спектроскопии по изменению интенсивности полос поглощения в области 820, 1000–1200 и 3500  $\text{cm}^{-1}$ . Содержание силанольных групп определяли по интегральной интенсивности полосы 3500  $\text{cm}^{-1}$  валентных колебаний групп  $\equiv\text{SiOH}$ . Для выделения этой полосы из спектра анализируемого образца вычитали спектр свежеприготовленного

исходного образца. Содержание  $\equiv\text{SiOCH}_3$  групп определяли по интегральной интенсивности полосы  $820\text{ см}^{-1}$ , для выделения которой из спектра анализируемого образца вычитали спектр идентичного по составу полностью гидролизованного образца. Эти же образцы (исходный и полностью гидролизованный) использовали как эталоны для калибровки по коэффициентам поглощения. Количественное определение доли силоксановых связей осложнено трудно устранимым переналожением полос, в силу чего ее рассчитывали по разности исходной и текущей концентрации  $\equiv\text{SiOCH}_3$  групп и концентрации силанольных групп.

Для оценки химического состава поверхностных слоев полимерных пленок применяли FTIR спектроскопию с использованием приставки многократного неполного внутреннего отражения (МНПВО).

Определение степени набухания пленок проводили гравиметрическим методом при  $25^\circ\text{C}$  при использовании в качестве растворителя хлороформа. Температуру стеклования сополимеров  $T_g$  устанавливали методом ДСК с помощью дифференциального сканирующего калориметра DSC-60 фирмы «Shimadzu» при нагреве со скоростью  $10\text{ град}\cdot\text{мин}^{-1}$  в интервале температур  $-50\div 100^\circ\text{C}$ .

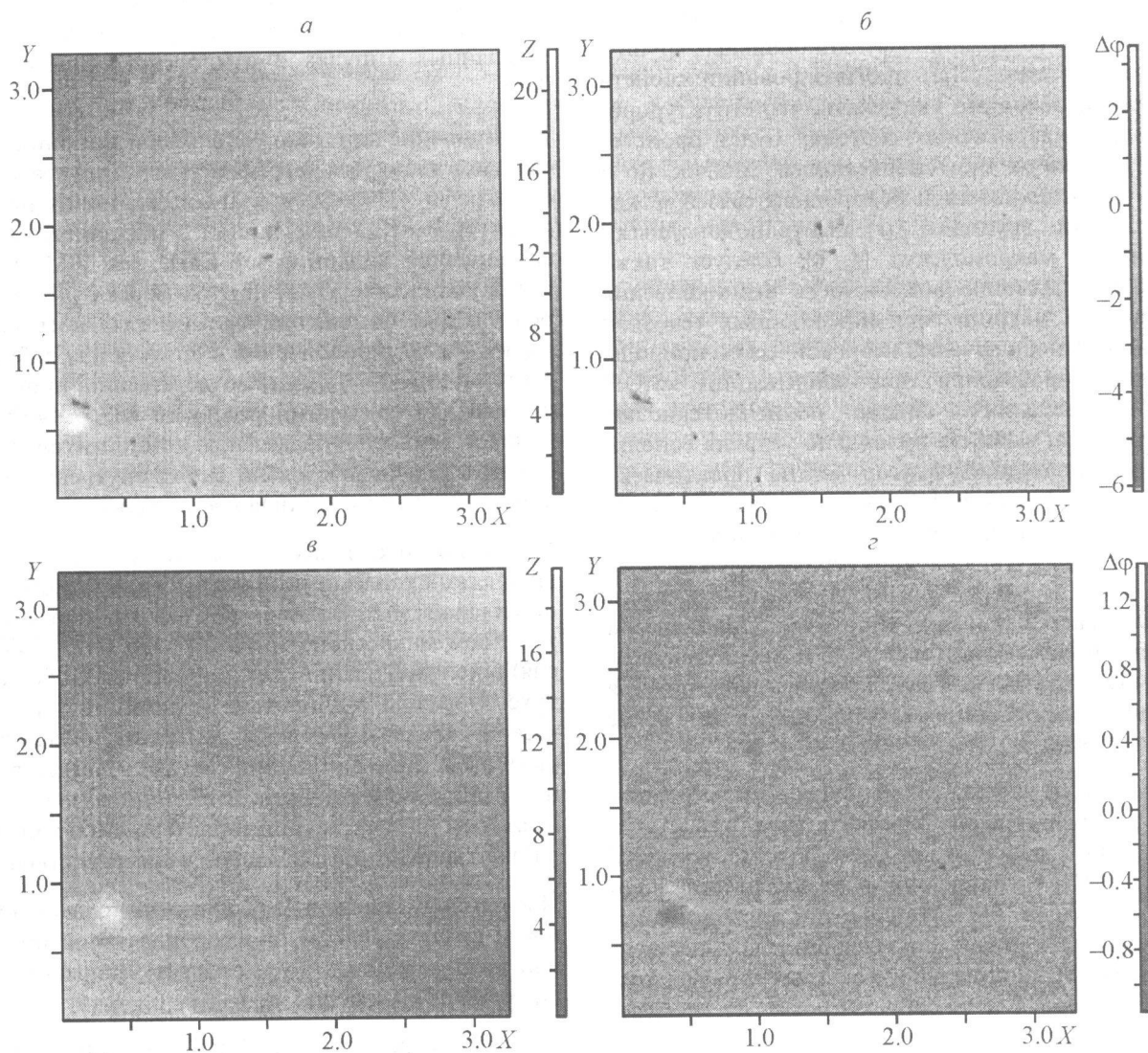


Рис. 1. АСМ изображение пленок сополимера БМА:ТМПМ=72.4:27.6 мол% после проведения гидролитической конденсации при нагревании от  $25$  до  $120^\circ\text{C}$  в присутствии катализатора ДБДЛО ( $0.539\cdot 10^{-2}$  ммоль $\cdot\text{г}^{-1}$  сополимера).  $X$ ,  $Y$  – область сканирования (мкм);  $Z$  – высота (нм);  $\Delta\varphi$  – фазовый сдвиг амплитудно-частотной характеристики кантилевера (град).

$a$ ,  $b$  – поверхность пленки;  $c$ ,  $d$  – поперечный срез;  $a$ ,  $c$  – топография;  $b$ ,  $d$  – режим фазового контраста.

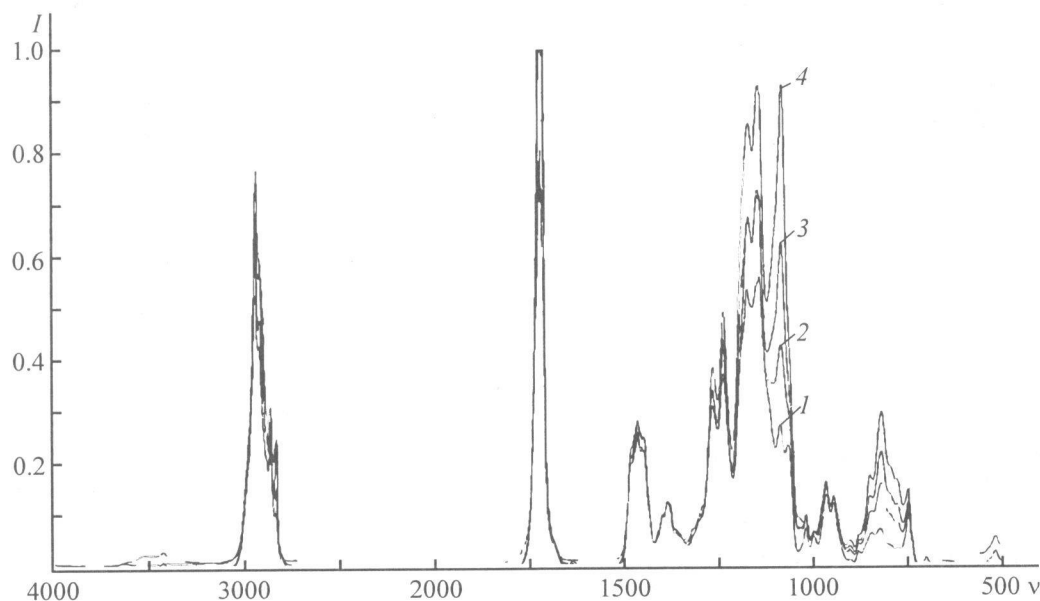


Рис. 2. ИК спектры сополимеров БМА–ТМПП.

$I$  – интенсивность, волновое число ( $\text{см}^{-1}$ ); то же для рис. 4, 5.

Состав сополимеров, выраженный через содержание звеньев ТМПП (мол%): 1 – 6.0; 2 – 12.5; 3 – 19.7; 4 – 27.6.

Механические свойства пленок измеряли по стандартным методикам (ГОСТ 12589–78) на универсальной разрывной машине RTM-1T (Orientec, Япония).

Во избежание осложнений, связанных с образованием в полимерной матрице неорганических полисилоксановых включений, сополимеризацию проводили при содержании в мономерной смеси менее 30 мол% ТМПП. Структура сополимера является гомогенной даже при максимальном содержании в сополимере звеньев ТМПП (27.6 мол%). Об этом свидетельствуют данные исследования поверхности пленки методом АСМ (рис. 1а, б). АСМ-Диаграммы получены на пленках сополимера, подвергнутого гидролитической конденсации при последовательном нагревании от 25 до 120°C. Как будет показано далее, в этих условиях достигается наиболее высокий уровень конденсации силанольных групп. Сканирование в режиме фазового контраста не обнаруживает присутствия на поверхности участков, различающихся по адгезионному взаимодействию с кантилевером, что может свидетельствовать о гомогенности материала.

АСМ-Исследования среза пленки (рис. 1 в, г) также показывают, что сополимер имеет гомогенный химический состав во всем объеме. Кроме того, из результатов сканирования среза в режиме фазового контраста (рис. 1 г) можно установить, что материал состоит из отдельных сферических частиц (глобул), сросшихся между собой. Размер отдельной глобулы составляет около 300 нм.

Наблюдаемые эффекты в дальнейшем будем обсуж-

дать главным образом с позиций создания в полимерной системе трехмерной структуры за счет сшивающих элементов неорганической природы.

На рис. 2 приведены ИК спектры сополимеров различного состава. Образцы сформированы на фторопластовой подложке без какой-либо термической обработки в отсутствие катализатора. В спектрах можно наблюдать закономерное увеличение интенсивности полос в области 820 и 1085  $\text{см}^{-1}$ , которые относятся к валентным колебаниям  $-\text{OCH}_3$ -групп в звеньях ТМПП, при повышении содержания звеньев данного мономера в составе сополимера. Кроме того, в спектре обнаруживается небольшая по интенсивности полоса, относящаяся к поглощению силанольных групп (3500  $\text{см}^{-1}$ ), что указывает на протекание гидролиза  $=\text{SiOCH}_3$ -групп уже при формировании пленки на воздухе.

Представленные спектры относятся к сополимерам, синтезированным практически при полной конверсии мономеров. По данным, приведенным на рис. 3, можно судить о характере изменения состава сополимера в ходе сополимеризации. На всех стадиях процесса сополимер обогащен звеньями ТМПП в сравнении с составом исходной мономерной смеси. На это указывают данные по интегральному составу сополимера в зависимости от конверсии мономеров. Расчет мгновенного состава сополимера показывает, что при малых конверсиях мономеров содержание звеньев ТМПП в сополимере примерно в 1.5 раза выше содержания этого мономера в мономерной смеси, тогда как на заключительных стадиях процесса

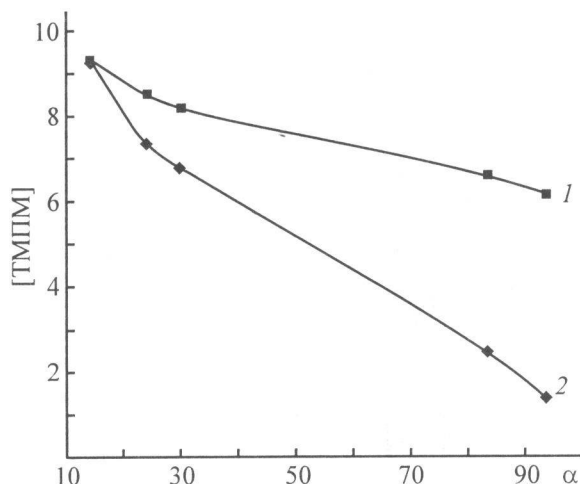


Рис. 3. Интегральный (1) и мгновенный (2) составы сополимера БМА-ТМПМ, выраженные через содержание звеньев [ТМПМ] (мол%), в зависимости от общей конверсии мономеров БМА+ТМПМ  $\alpha$  (мас%).

Начальное содержание ТМПМ в мономерной смеси 6.0 мол%.

образующийся сополимер содержит менее 1.5 мол% ТМПМ. Эти данные указывают на некоторую композиционную неоднородность сополимеров, которая может привести к неоднородностям при формировании сетчатой структуры сополимера.

Сополимеры, синтезированные при всех соотношениях мономеров являются растворимыми, несмотря на некоторый расход  $\equiv\text{SiOCH}_3$ -групп в процессе формирования пленки. Следует отметить идентичность ИК спектров пленок сополимеров, сформированных на фторопластовой и водной подложках, даже если в последнем случае в водную фазу вводится неорганическая кислота, являющаяся катализатором гидролитической конденсации.

Ситуация проясняется, если рассмотреть ИК спектры этих сополимеров, полученные методом МНПВО (рис. 4). Поверхность пленок, изготовленных на водной подложке, характеризуется существенно большей интенсивностью полосы  $3500\text{ см}^{-1}$  в сравнении с пленками, сформированными на фторопластовой подложке. Обратная картина наблюдается для полос в области  $820\text{ см}^{-1}$ . Отметим также, что интенсивность полосы  $3500\text{ см}^{-1}$  в спектрах МНПВО заметно увеличивается, если в водную подложку при формировании пленок вводится сильная органическая кислота — ТСК. Совокупность приведенных фактов позволяет утверждать, что при получении пленок гидролиз  $\equiv\text{SiOCH}_3$ -групп протекает преимущественно в зоне контакта сополимера с подложкой. Развитие процесса в объеме является диффузионно-затрудненным, поскольку проникновение влаги внутрь пленки тормозится поверхностным слоем сополимера, структурированного водородными связями. Количество ковалентных швов (силоксановых связей) на данной стадии, по-видимому, незначительно, так как сополимер сохраняет растворимость. Высказанные соображения подтверждаются также тем, что уменьшение толщины пленки приводит к увеличению в ее объеме содержания силанольных групп.

Приведенные спектры сополимеров получены сразу после приготовления пленок. Если пленки выдержать в кислом водном растворе (рН 2.2), то глубина превращения  $\equiv\text{SiOCH}_3$  групп в группы  $\equiv\text{SiOH}$  увеличивается, при этом интенсивность полосы силанольных групп ( $3500\text{ см}^{-1}$ ) возрастает во времени. Пленки, сформированные из растворимых сополимеров, не отличаются высокой механической прочностью. При увеличении в сополимере содержания звеньев ТМПМ от 6.0 до 19.7 мол% предел прочности при разрыве уменьшается с 7.1 до 4.2 МПа, при этом эластические свойства возрастают (относительное удлинение по-

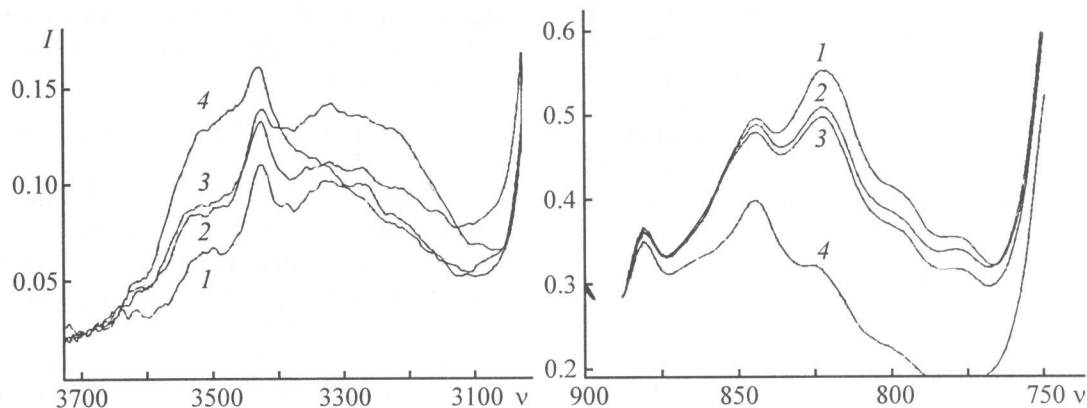


Рис. 4. ИК спектры (МНПВО) пленок сополимеров БМА:ТМПМ=94.0:6.0 мол% (поверхность сополимер-подложка), сформированных на различных подложках.

1 — фторопласт; 2-4 — вода.

Катализатор: 1, 2 — отсутствует; 3 —  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; 4 — ТСК.

Таблица 1

Влияние условий термообработки на свойства сополимеров БМА-ТМПМ (94.0:6.0 мол%)

Режим термообработки	Содержание функциональных групп, ммоль·г <sup>-1</sup>		Степень набухания в хлороформе, мас%	$T_g$ , °С	$\sigma_p$ , МПа	$\epsilon$ , %
	$\equiv\text{SiOCH}_3$	$\equiv\text{SiOH}$				
0	1.15	0.06	Растворим	33	7.1	207
1а	0.63	0.58	»			
1	0.52		186		15.8	69
2	0.40	0.68	143	47		
3		1.09	176	30	8.8	160

\* 0 – без термообработки, 1а – нагрев до 50°C в течение ч, 1 – нагрев до 70°C в течение 5 ч, 2 – 1+нагрев до 120°C в течение 1 ч; 3 – 1+2+выдержка при 120°C в течение 3 ч.

вышается с 200 до 275%). Для реализации потенциальных возможностей исследуемых сополимеров необходимо создать условия, обеспечивающие большую глубину превращений функциональных групп. Были использованы два фактора: увеличение температуры и применение эффективного катализатора. Повышение температуры улучшает диффузию воды в объем пленки как за счет увеличения свободного объема в сополимере, так и благодаря разрушению сетки, образованной водородными связями. При выборе катализатора гидролитической конденсации следует отдать предпочтение соединениям, имеющим лучшее сродство к полимерной матрице. Этот тезис подтверждается большей интенсивностью процессов, протекающих в присутствии ТСК, лучше совмещающейся с сополимером в сравнении с неорганической серной кислотой. По этой причине в дальнейшем в качестве катализатора применяли маслорастворимый ДБДЛО, хорошо зарекомендовавший себя при катализе реакций гидролитической конденсации.

В табл. 1 приведены данные, которые позволяют оценить влияние температурно-временных параметров на свойства получаемых продуктов и характер процессов, протекающих в реакционной системе в отсутствие катализатора. Можно видеть, что проведение процесса в отсутствие катализатора не позволяет эффективно осуществить сшивку конденсацией силанольных групп. Даже при самых жестких условиях не более 10% образующихся силанольных групп превращаются в силоксановые связи, при полном гидролизе  $\equiv\text{SiOCH}_3$  групп. Обращает на себя внимание аномальный ход зависимостей всех изучаемых характеристик от интенсивности и продолжительности термообработки. Вначале при переходе к режимам термообработки 1 и 2 происходит естественное повышение плотности сшивания. Об этом свидетельствуют изменения следующих параметров: увеличиваются содержание силанольных групп,  $T_g$  и прочность

пленки, уменьшаются степень набухания и относительное удлинение пленки. Все это указывает на ограничение сегментальной подвижности макромолекул главным образом за счет образования большого количества водородных связей между гидроксильными группами  $\equiv\text{SiOH}$  и, по-видимому, карбонильными группами БМА или ТМПМ [8]. На заключительной стадии термообработки (режим 3) все перечисленные параметры начинают изменяться в обратном направлении, несмотря на то что в сополимере образуется некоторое количество  $\equiv\text{SiOSi}\equiv$  сшивок.

Пока сложно дать однозначное объяснение наблюдаемых эффектов. Нельзя исключать возможность возникновения в полимерной системе микрозон с повышенным содержанием гидролизованных звеньев ТМПМ вследствие ранее упоминаемой композиционной неоднородности исследуемых сополимеров. Наличие таких зон может вызвать затруднения при реализации равновесных конформаций макромолекул и привести к изменению свободного объема в полимерной системе, что в свою очередь отразится на значениях физико-химических и механических характеристик сополимеров. Известно например, что введение кремнезема в полиметилметакрилат при использовании золь-гель технологии (гидролитическая конденсация ТЭОС) приводит к снижению  $T_g$  на 10–15°C [8]. В определенной степени приведенные соображения подтверждаются снижением прочности структурированных пленок при увеличении содержания звеньев ТМПМ в сополимере (табл. 2). Возникающие на этой стадии неорганические силоксановые сшивки ввиду их малого содержания имеют относительно небольшое значение. Расчет показывает, что при выбранных условиях термообработки между двумя  $\equiv\text{SiOSi}\equiv$  сшивками в среднем располагается более 100 атомов углерода. Это существенно больше размера статистического сегмента в полимерах метакрилатов [10]. Таким образом, небольшое количест-

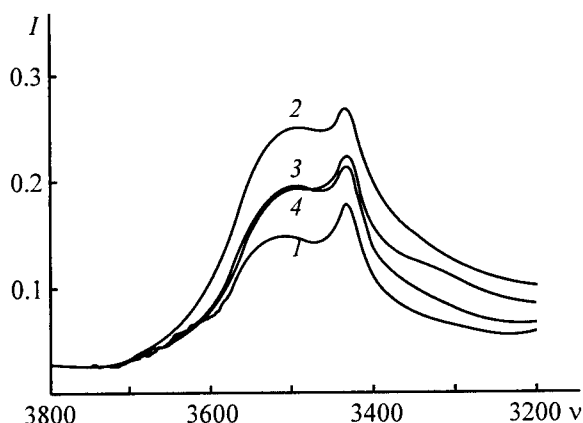


Рис. 5. ИК спектры пленок сополимеров БМА:ТМПМ=94.0:6.0 мол%, подвергнутых гидролитической конденсации при комнатной температуре в присутствии ДБДЛО. Концентрация катализатора  $c \cdot 10^2$  (ммоль·л<sup>-1</sup>): 1 - 0.539, 2 - 0.792, 3 - 1.585, 4 - 3.169.

Таблица 2

Физико-механические свойства термообработанных пленок в зависимости от состава сополимеров

Состав сополимера (мол%)		Режим термообработки	$\sigma_p$ , МПа	$\epsilon$ , %
БМА	ТМПМ			
94.0	6.0	1	15.8	69
87.5	12.5	3	8.9	194
80.3	19.7	2	6.1	177
72.4	27.6	2	4.7	148

Таблица 3

Влияние концентрации катализатора и режима термообработки на степень набухания в хлороформе сополимеров БМА:ТМПМ=94.0:6.0 мол%

[ДБДЛО]·10 <sup>2</sup> ммоль·г <sup>-1</sup>	Степень набухания, мас%, при режиме термообработки		
	0	1	2
0.792	250	128	198
1.585	235	140	258
6.339	290	264	363

во ковалентных сшивок не может заметно повлиять на такой параметр, как  $T_g$ .

Введение в реакционную систему катализатора ускоряет процессы гидролитической конденсации. Из ИК

спектров (рис. 5) видно, что в присутствии ДБДЛО реакция достаточно активно идет и при комнатной температуре, при этом повышение концентрации катализатора до 0.0079 ммоль·г<sup>-1</sup> приводит к образованию нерастворимого продукта. При этой концентрации наблюдается полное исчерпание  $\equiv\text{SiOCH}_3$ -групп и максимальная интенсивность поглощения в области 3500 см<sup>-1</sup>. Дальнейшее увеличение концентрации ДБДЛО вызывает снижение содержания силанольных групп в сополимере ввиду их расходования в процессах конденсации.

Проведение термообработки в присутствии катализатора ведет к дальнейшей интенсификации процесса. Об этом можно, например, судить по степени набухания термообработанных пленок (табл. 3). Как и в отсутствие катализатора, зависимость степени набухания от интенсивности термического воздействия имеет экстремальный характер, при этом минимальные значения степени набухания достигаются в более мягких условиях (при выполнении термообработки по режиму 1). Это может быть связано с тем, что соответствующие соотношения между водородным и ковалентным связыванием реализуются на более ранних стадиях процесса. Следует отметить увеличение степени набухания сополимеров при повышении концентрации ДБДЛО. Это замечание относится ко всем режимам термообработки. Вышеприведенные рассуждения не представляется возможным применить для объяснения обнаруженного эффекта. Из данных табл. 4 видно, что при повышении концентрации катализатора при любом режиме термообработки содержание силанольных групп и, следовательно, вероятность водородного связывания увеличиваются. Обсуждаемый эффект заслуживает специального исследования. Пока лишь можно предположить, что определенную роль способен играть применяемый растворитель - хлороформ, который сам склонен к образованию водородных связей и может конкурировать в этом процессе с другими компонентами реакционной системы.

Анализируя данные табл. 4, можно видеть, что, ужесточение условий гидролитической конденсации закономерно увеличивает роль неорганических сшивок. Однако высокая концентрация групп  $\equiv\text{SiOH}$ , сохраняющаяся на всех стадиях процесса, не позволяет исключить из рассмотрения и водородное связывание макромолекул. Таким образом, конечные свойства полученных органо-неорганических сеток определяются совокупностью эффектов, обусловленных обоими типами структурирования. Хотя при этом трудно рассчитывать на выявление простых закономерностей, так как далеко не все моменты выглядят вполне определенными. Достаточно указать на неопределенность вопроса о соотношении процессов, приводящих к внутри- или межмолекулярным сшивкам.

Таблица 4

Содержание функциональных групп в сополимерах БМА:ТМПМ состава 94.9:6.0 мол% в зависимости от условий термообработки

Режим термообработки	[ДБДЛО] × 10 <sup>2</sup>	[≡SiOCH <sub>3</sub> ] × 10 <sup>2</sup>	[≡SiOH] × 10 <sup>2</sup>	[≡SiOSi≡] × 10 <sup>2</sup>
	ммоль·г <sup>-1</sup>			
0	0.206	0.810	0.399	0.000
1		0.617	0.499	0.047
2		0.508	0.556	0.072
0	0.539	0.810	0.387	0.006
1		0.544	0.605	0.030
3		0.327	0.532	0.175
0	3.169	0.411	0.762	0.018
1		0.194	0.738	0.138
2		0.169	0.629	0.205
3	6.339	0.145	0.653	0.206
0		0.302	0.847	0.030
1		0.000	0.847	0.181
2	6.339	0.000	0.750	0.230
3		0.000	0.665	0.272

\* [≡SiOSi≡]=0.5 ([≡SiOCH<sub>3</sub>]<sub>0</sub> - [≡SiOCH<sub>3</sub>] - [≡SiOH]), где [≡SiOCH<sub>3</sub>]<sub>0</sub> - начальное содержание функциональных групп в сополимере (1.209 ммоль·г<sup>-1</sup>).

Обсуждая механические характеристики сополимеров, представленные в табл. 5, следует обратить внимание на способность некоторых сшитых сополимеров претерпевать значительные деформации до разрушения испытываемых образцов. Если учесть, что испытания проводили при температуре ниже *T<sub>g</sub>* сополимеров, то большие деформации обусловлены явлением, называемым состоянием вынужденной эластичности. Поэтому свойства сополимеров целесообразно рассмотреть с позиций возможности реализации этого состояния в зависимости от состава сополимера и условий гидролитической конденсации.

В целом наблюдается примерно одинаковая картина для всех составов сополимеров. Углубление процессов гидролиза-конденсации до некоторых пределов вызывает упрочнение материалов и снижение их эластических свойств. Это вполне естественная ситуация. Наличие небольшого количества сшивок приводит к ограничению сегментальной подвижности макромолекул, хотя под действием нагрузки отдельные фрагменты сохраняют способность к перемещениям (вынужденной эластичности), обеспечивая ориентацию некоторых участков макромолекул и упрочнение материала. При значительном увеличении числа сшивок сегментальное движение становится невозможным, и образцы пленок харак-

Таблица 5

Механические свойства пленок, сформированных из сополимеров БМА:ТМПМ, в зависимости от условий термообработки

Состав сополимера мол%		[ДБДЛО] × 10 <sup>2</sup> , ммоль·г <sup>-1</sup>	Режим термообработки	σ <sub>p</sub> , МПа	ε, %
БМА	ТМПМ				
94.0	6.0	0	0	7.1	207
		0	1	15.8	69
		0.206	1	21.3	36
0	0	0.206	2	21.7	47
		0.539	0	18.4	92
		0	0	3.3	313
87.5	12.5	0	3	8.9	194
		0	1	23.9	15
		0.206	2	26.4	12
0	0	0.206	3	6.4	8
		0.539	1	31.2	8
		0.539	2	12.5	6
80.3	19.7	0.539	3	0.9	4
		0	0	4.2	275
		0	2	6.1	177
0	0	0.206	1	18.5	11
		0.206	2	21.3	10
		0.206	3	25.9	14
72.4	27.6	0.539	1	22.9	9
		0	0	2.4	230
		0	2	4.7	148
0	0	0	0.206	1	25.6
		0.206	3	9.4	4

теризуются хрупким разрушением. В этом случае снижается не только относительное удлинение, но и прочность, поскольку отсутствие перемещений даже отдельных участков макромолекул исключает возможность усиления материала за счет ориентационных эффектов. По-видимому, описанные механизмы имеют место и в рассматриваемых системах. Способность к вынужденным большим деформациям снижается при увеличении в сополимере содержания звеньев ТМПМ. Чем выше содержание звеньев этого мономера в составе сополимера, тем при меньших температурах и концентрациях катализатора наступает резкое ухудшение эластических и прочностных свойств. Нельзя не учитывать также возможность возникновения в сшивающихся сополимерах флуктуационных неоднородностей, приводящих к внутримолекулярным взаимодействиям функциональных групп. Это относится к образованию как ковалентных сшивок, так и водородных связей. Данный эффект должен проявляться главным образом в сополимерах с большим количеством звеньев ТМПМ. На



это указывает АСМ изображение (рис. 1) материала, имеющего глобулярную структуру. Возникающие неоднородности могут служить концентраторами напряжений, приводящих к хрупкому разрушению материала.

Некоторым особняком стоят сополимеры с минимальным содержанием ТМПМ (6.0 мол%). Ранее мы обсудили любопытные эффекты, возникающие в таких системах. Для этих сополимеров можно добиться существенного повышения прочности при сохранении на высоком уровне эластических свойств, если формирование органо-неорганической сетки проводить при невысоких концентрациях катализатора и умеренных температурах.

Как уже отмечено, в сшитых сополимерах содержится большое количество не вступивших в реакцию силанольных групп. Это явление не ново. Многие авторы, занимающиеся исследованием аналогичных систем, отверждаемых с использованием золь-гель методов, отмечают подобные эффекты [5, 7]. С одной стороны, наличие в сополимере остаточных SiOH групп можно рассматривать как положительный эффект, позволяющий создать полимерные покрытия с очень высокой адгезией к некоторым подложкам. Для этой цели можно использовать сополимеры, не отличающиеся эластическими свойствами, но характеризующиеся высокими прочностными характеристиками (например, некоторые сополимеры, содержащие 12.5 мол% ТМПМ). Обнаружено, что покрытия, сформированные на стекле, не удается отделить от подложки без их разрушения. С другой – остаточные силанольные группы в материале могут явиться причиной нестабильности его свойств при длительной эксплуатации. Некоторые пленки при продолжительном хранении утрачивают эластические свойства, не теряя при этом прочностные показатели. Это указывает на нецелесообразность использования таких материалов в виде пленочных изделий. Перспективнее их применять для получения покрытий и, возможно, массивных изделий.

### Выводы

1. Показано, что при получении органо-неорганических сеток на основе сополимеров н-бутилметакрилата и 3-(триметоксисилил)пропилметакрилата гидролиз  $\equiv\text{SiOCH}_3$ -групп протекает с существенно

более высокой скоростью, чем конденсация образующихся  $\equiv\text{SiOH}$ -групп. По этой причине не удается добиться полного превращения  $\equiv\text{SiOH}$  групп в силосановые сшивки даже при очень жестких условиях термообработки.

2. Наличие большого количества остаточных силанольных групп требует рассматривать структурирование в рассматриваемой системе как процесс, обусловленный одновременным образованием ковалентных неорганических сшивок и связыванием макромолекул за счет водородных связей.

3. Предполагается, что комбинация двух типов структурирования приводит к экстремальному характеру зависимостей физико-химических и механических свойств сополимеров от интенсивности термообработки при монотонном накоплении в полимерной системе количества силосановых сшивок.

4. Высокое содержание  $\equiv\text{SiOH}$  групп в сополимерах определяет их основную область применения, как создание сшивающихся в процессе формирования покрытий на поверхностях, способных к химическим взаимодействиям с силанольными группами.

### Список литературы

- [1] Bauer B.J., Liu D.-W., Jackson C.L., Barnes J.D. // *Polymers for Advanced Technologies*. 1999. V. 7. N 4. P. 333–339.
- [2] Recondo A., Fernandez-Berridi M.J., Irusta L. // *Eur. Polym. J.* 2000. V. 42. N 9. P. 2069–2080.
- [3] Arakawa M., Sukata K., Shimada M., Agari I. // *J. Appl. Polymer Sci.* 2006. V. 100. N 6. P. 4273–4279.
- [4] Chan C.-K., Chu I.-M. // *Polymer*. 2001. V. 42. P. 6823–6831.
- [5] Yu Y.-Y., Chen C.-Y., Chen W.-C. // *Polymer*. 2003. V. 44. P. 593–601.
- [6] Castelvetro V., Vita C.D. // *Adv. Colloid a. Interface Sci.* 2004. V. 108–109. May. P. 167–185.
- [7] Saegusa T. // *J. Macromol. Sci. - Chem. A.* 1991. V. 28. N 9. P. 817–829.
- [8] Chan C.-K., Peng S.L., Chu I.-M., Ni S.-C. // *Polymer*. 2001. V. 42. P. 4189–4196.
- [9] Magonov S.N., Elings V., Whangbo M.-H. // *Surf. Sci.* 1997. V. 375. N 23. P.L 385–L391.
- [10] Энциклопедия полимеров. Т. 1. М: Сов. энциклопедия, 1972. С. 618.