

MACIEJ PODGÓRSKI, JERZY KSIĘŻOPOLSKI^{*)}, ELŻBIETA CHMIELEWSKA

Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej
Wydział Chemii, Zakład Chemii Polimerów
ul. Gliniana 33, 20-614 Lublin

Wpływ procesów cyklizacji i sieciowania na właściwości sieci polimerowych otrzymanych w fotoinicjowanej polimeryzacji wielofunkcyjnych (met)akrylanów stanowiących pochodne bezwodnika bursztynowego i ich kopolimeryzacji ze styrenem

Streszczenie — Porównano niektóre właściwości nowych wielofunkcyjnych (met)akrylanów otrzymanych w trój etapowych syntezach z bezwodnika *cis*-heksahydroftalowego bądź bezwodnika bursztynowego, metakrylanu glicydylu oraz kwasów metakrylowego i akrylowego. Reakcje addycji substratów kwasowych z metakrylanem glicydylu prowadzono w obecności 2,4,6-tri(dimetyloaminometylo)fenolu. W wyniku fotopolimeryzacji otrzymano homopolimery tych (met)akrylanów oraz ich kopolimery ze styrenem. Scharakteryzowano właściwości mechaniczne oraz termiczne tych produktów. Metodą DMA oraz na podstawie oceny stopnia przereagowania wiązań nienasyconych metodą IR stwierdzono różne udziały reakcji wewnątrzcząsteczkowych cyklizacji i międzycząsteczkowego sieciowania w polimerach otrzymanych z dwóch rozmaitych bezwodników. Produkty uzyskane z metakrylowych pochodnych bezwodnika bursztynowego charakteryzują się mianowicie większymi wartościami gęstości usieciowania oraz mniejszymi stopniami przereagowania wiązań nienasyconych w porównaniu z ich *cis*-heksahydroftalowymi analogami. Dokonano także jakościowej oceny stopnia niejednorodności strukturalnych otrzymanych sieci polimerowych oraz zinterpretowano wpływ struktury na właściwości tych nowych materiałów polimerowych. Podsumowując wyniki pracy można stwierdzić, że wskazuje ona na fakt, iż możliwość występowania w procesie utwardzania polimerów konkurencyjnych reakcji sieciowania i cyklizacji wywiera znaczny wpływ na właściwości otrzymanych produktów.

Słowa kluczowe: fotopolimeryzacja, multimetakrylany, konwersja wiązań nienasyconych, struktura sieci, właściwości.

THE INFLUENCE OF CYCLIZATION AND CROSSLINKING ON THE PROPERTIES AND NETWORKS OF PHOTOINITIATED MULTIFUNCTIONAL METHACRYLATE POLYMERS DERIVED FROM SUCCINIC ANHYDRIDE AND THEIR COPOLYMERS WITH STYRENE

Summary — A comparison of some properties of new multifunctional methacrylate esters obtained in a three-step synthesis from *cis*-hexahydrophthalic or succinic anhydrides, glycidyl methacrylate and methacrylic and acrylic acids is presented. The addition reactions of the acidic substrates with glycidyl methacrylate were performed in the presence of 2,4,6-tri(dimethylaminomethyl)phenol. Homopolymers of the tested methacrylates and their copolymers with styrene were obtained by the photopolymerization process. The thermal and mechanical properties of all the obtained products were determined. Dynamic mechanical analysis results and the estimation of double bond conversion revealed various degrees of intramolecular cyclization and intermolecular crosslinking reactions in the polymers obtained from two different anhydrides. The products obtained from the methacrylate derivatives of succinic acid are characterized by higher crosslinking density values, but lower unsaturated bond conversion as compared to their *cis*-hexahydrophthalic analogues. A qualitative analysis of the degree of structural heterogeneity of the obtained polymeric networks and the influence of their structure on the properties of the new polymeric materials were elucidated. On the whole, the results presented in this work confirm the possibility of the occurrence of competitive crosslinking and cyclization reactions during the polymer hardening process which influence the properties of the obtained products.

Keywords: photopolymerization, methacrylates, unsaturated bond conversion, network structure, properties.

^{*)} Autor do korespondencji; e-mail: j.ksiezopolski@poczta.umcs.lublin.pl

Fotoinicjowana rodnikowa polimeryzacja wielofunkcyjnych (met)akrylanów stanowi jedną z najbardziej wydajnych metod otrzymywania na ich podstawie usieciowanych polimerów — materiałów charakteryzujących się dobrą stabilnością termiczną, dużą wytrzymałością mechaniczną, oraz zwiększoną w stosunku do odpowiednich polimerów liniowych odpornością chemiczną. Dzięki temu znajdują one różnorodne zastosowania w przemyśle powłokotwórczym, lakiernictwie, fotolito grafii i mikroelektronice [1—3]. Akrylany i metakrylany, ze względu na ich nietoksyczność i biokompatybilność, są wykorzystywane także jako surowce w produkcji soczewek kontaktowych oraz materiałów dentystycznych [4—6].

Monomery te, jako bardzo reaktywne i rozpowszechnione związki ulegające polimeryzacji pod wpływem promieniowania UV, stanowią przedmiot intensywnych badań, o czym świadczy duża liczba doniesień literaturowych związanych z tym tematem. Prowadzone w tej dziedzinie prace obejmują zarówno metody syntezy nowych typów fotoinicjatorów, oligomerów oraz monomerów [7—9], jak i badania kinetyki polimeryzacji a także reaktywności omawianych tu monomerów — powszechnie znanych bądź nowych [10—12]. Wiele artykułów poświęcono przy tym zagadnieniu wpływu budowy sieci na właściwości polimerów usieciowanych [11, 13—19].

W jednej z ostatnich prac podjęliśmy próby określenia wpływu rodzaju wiązania podwójnego (akrylowego bądź metakrylowego) na różne parametry sieci, m.in. na gęstość usieciowania oraz stopień konwersji wiązań nienasyconych. W badaniach posłużyliśmy się nowymi tri(met)akrylanami, będącymi pochodnymi bezwodnika *cis*-heksahydroftalowego — GAHF i GMHF [20]. Kontynuując tę tematykę, otrzymaliśmy obecnie strukturalnie analogiczne monomery tri(met)akrylanowe, lecz będące pochodnymi bezwodnika bursztynowego (GAB i GMB). Na podstawie wcześniejszych oraz bieżących wyników postanowiliśmy zbadać konsekwencje istnienia bądź braku rotacji wokół wiązania węgiel-węgiel łączącego grupy karbonylowe w użytych bezwodnikach.

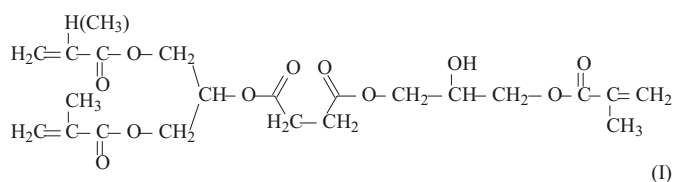
CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

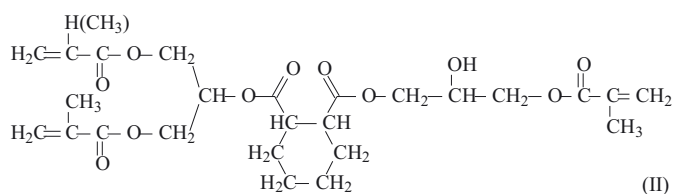
Jako surowce w badaniach posłużyły: metakrylan glicydylu (GMA) 97 %, prod. Sigma-Aldrich Chemie GmbH; 2,4,6-tri(dimetyloaminometylo)fenol (DMF-3, katalizator), cz.d.a., prod. Merck KgaA Frankfurt; bezwodnik bursztynowy 99 %, prod. POCh Gliwice; kwas metakrylowy (MAA) i kwas akrylowy (AA) 99 %, prod. Merck KgaA Frankfurt; hydrochinon, cz.d.a., prod. Merck KgaA Frankfurt; 2,2-dimetoksy-2-fenylacetofenon (Irgacure 651, inicjator fotopolimeryzacji), prod. Sigma-Aldrich Chemie GmbH; styren (ST), cz.d.a., prod. POCh Gliwice.

Synteza estrów

Nowe estry tri(met)akrylowe otrzymano w syntezach trój etapowych w sposób analogiczny do opisanego w pracy [20], z tą jednak różnicą, że na drugim etapie syntezy zastąpiono używany poprzednio bezwodnik *cis*-heksahydroftalowy równoważną molowo ilością bezwodnika bursztynowego. Pierwszy etap polegał na addycji z udziałem metakrylanu glicydylu i kwasu metakrylowego (synteza GMB) lub z udziałem metakrylanu glicydylu i kwasu akrylowego (synteza GAB). Na drugim etapie (uwolnienie grupy karboksylowej) prowadzono reakcję otrzymanych estrów z bezwodnikiem bursztynowym. Trzeci etap stanowił katalizowaną addycję uwolnionej grupy karboksylowej i grupy epoksydowej metakrylanu glicydylu. Szczegółową metodykę postępowania na przykładzie syntezy trimetakrylanu glicydylu (GMHF) przedstawiono w pracy [20]. W ten sposób otrzymaliśmy multiestry tri(met)akrylanowe



H — GAB, CH₃ — GMB



H — GAHF, CH₃ — GMHF

z ugrupowaniami bezwodnika bursztynowego (GAB i GMB), opisywane hipotetycznym wzorem strukturalnym (I); wzór II odpowiada porównywanym tu z nimi multiestrom tri(met)akrylanowym z ugrupowaniem bezwodnika *cis*-heksahydroftalowego (GAHF i GMHF).

Sieciowanie

Otrzymane nowe monomery GAB i GMB rozpuszczano w styrenie, sporządzając roztwory zawierające 20, 30, 40 lub 50 % mas. takiego związku monowinyloвого. Uzyskane kompozycje utwardzono promieniowaniem UV (340—360 nm), naświetlając je w obecności 1 % mas. fotoinicjatora (Irgacure-651). Utwardzanie prowadzono w temp. 25 °C w ciągu 0,5 h za pomocą czterech niskoprężnych rtęciowych lamp wyładowczych TL20W/05 SLV. W taki sam sposób sieciowano również GAB i GMB bez styrenu. Wszystkie tak uzyskane sieciowane ko- i homopolimery dotwardzono w temp. ok. 160 °C przez 6 h. Dotwardzanie w tych warunkach pozwoliło na

uzyskanie produktów usieciowanych, charakteryzujących się stałymi końcowymi stopniami konwersji oraz niezmiennymi właściwościami [22, 23]. W celu porównania stopnia przereagowania wiązań podwójnych tri(met)akrylanów utwardzanych fotochemicznie oraz chemicznie przeprowadzono również sieciowanie nowych monomerów (bez dodatku ST) inicjowane nadtlaniem benzoilu (NB, 1 % mas.).

Metodyka badań

— Badania spektroskopowe nowych estrów obejmowały analizę ich widm ^1H NMR (aparatus FT-NMR firmy Bruker Avance 300MHz) oraz widm FT-IR (spektrofotometr Perkin-Elmer 1725X).

— Stopnie przereagowania wiązań nienasyconych oznaczono na podstawie widm FT-IR oraz wartości entalpii sieciowania z pomiarów DSC zrealizowanych przy użyciu aparatu Netzsch, model 204.

— Pomiary lepkości (temp. 25 °C) prowadzono z zastosowaniem wiskozymetru Brookfield DV-III.

— Gęstość badano metodą piknometryczną w temp. 23 °C.

— Współczynnik załamania światła (temp. 23 °C) mierzono refraktometrem Carl Zeiss Jena.

— Dynamiczną analizę mechaniczną wykonano za pomocą aparatu DMA Q800 firmy T.A.

— Do scharakteryzowania statycznych właściwości wytrzymałościowych posłużył aparat Zwick Roell Z010, a twardość, według Brinella określono za pomocą twardościomierza HPK.

W pomiarach właściwości mechanicznych używano kształtek o wymiarach: $a = 4 \pm 0,2$ mm, $b = 10 \pm 0,2$ mm, $c \geq 35$ mm (analiza DMA) oraz $c = 70$ mm (badania wytrzymałościowe).

Zarówno analizy spektroskopowe, jak i badania termomechaniczne przeprowadzono według procedur opisanych w pracach [18, 19].

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Właściwości fizyczne i budowa chemiczna tri(met)akrylanów

Omawiane tu tri(met)akrylowe pochodne bezwodnika bursztynowego (GAB i GMB), podobnie jak ich *cis*-heksahydroftalowe analogi, to klarowne ciecze o słomkowej barwie, charakteryzujące się stosunkowo małą lepkością (2000—2500 mPa · s). Ich 30-proc. roztwory ze styrenem mają w temperaturze pokojowej lepkość wynoszącą zaledwie 20—30 mPa · s. Podstawowe właściwości fizyczne omawianych produktów przedstawiono w tabeli 1.

Widma NMR tri(met)akrylowych estrów (rys. 1) zawierają wszystkie charakterystyczne piki, odpowiadające przedstawionym wzorem (I) strukturom hipotetycznym. W położeniach 2,9 ppm oraz 3,3 ppm są widoczne

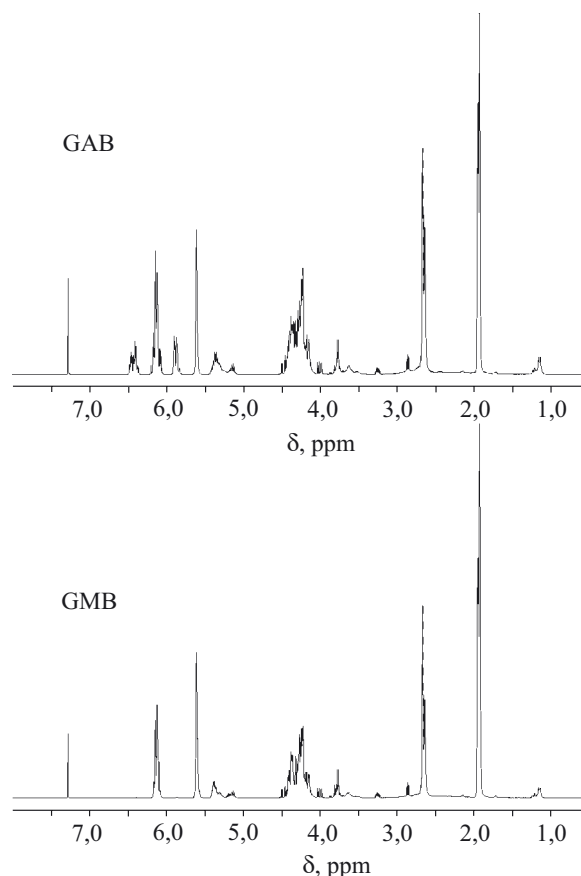
niewielkie piki pochodzące od protonów przy pierścieniu epoksydowym, związane z obecnością śladowych ilości metakrylanu glicydydu. W przedziale 3,8—4,5 ppm wyraźnie przejawiają swoją obecność protony etylenowe sąsiadujące z grupami estrowymi (multiplety w położeniach 4,23 ppm oraz 4,30 ppm).

T a b e l a 1. Właściwości fizyczne tri(met)akrylanów — pochodnych bezwodnika bursztynowego

T a b l e 1. The physical properties of tri(meth)acrylates derivatives of succinic anhydride

Właściwości	Tri(met)akrylany	
	GAB	GMB
Lepkość w temp. 25 °C, mPa · s	2491	2006
Gęstość w temp. 23 °C, g/cm ³	1,196	1,180
Liczba kwasowa, mg KOH/g	7,5	8,8
Liczba epoksydowa, gramorównoważnik ep./100 g	0,02	0,02
Współczynnik załamania światła	1,4792	1,4790

Z powodu małej selektywności katalizatora w reakcji addycji kwasu z epoksydem powstają zarówno I-rzędowe, jak i II-rzędowe grupy hydroksylowe. Udział izomeru rozgałęzionego z I-rzędowymi grupami hydroksylowymi — w przypadku rozpatrywanego katalizatora



Rys. 1. Widma ^1H NMR estrów tri(met)akrylowych
Fig. 1. ^1H NMR spectra of the trimethacrylate esters

i podanej temperatury procesu — wynosi ok. 22 % [21]. Potwierdzeniem tego są pasma 4,41 ppm wynikające z obecności protonów grup =CHOH oraz pasma 3,80 ppm odnoszące się do protonów grup -CH₂OH. Ponieważ uprzywilejowane jest tworzenie postaci liniowych, dlatego wzór (I) przedstawia jedynie struktury będące produktami addycji normalnej.

Ogólna charakterystyka porównawcza usieciowanych produktów homo- i kopolimeryzacji tri(met)akrylanów

Wszystkie otrzymane polimery to materiały silnie usieciowane, a więc nietopliwe i nierozpuszczalne, charakteryzujące się brakiem „stanu elastoplastycznego”. W obszarze wysokiej elastyczności ich moduły sprężystości (E_R) zachowują bardzo duże wartości, rzędu kilkuset MPa. Nie zmieniają się one w sposób bardziej istotny aż do temperatury odpowiadającej początkowi rozkładu termicznego badanych produktów, czyli do temperatury przekraczającej 300 °C. Tabela 2 zawiera wartości wysokotemperaturowych modułów sprężystości homopolimerów badanych tri(met)akrylanów.

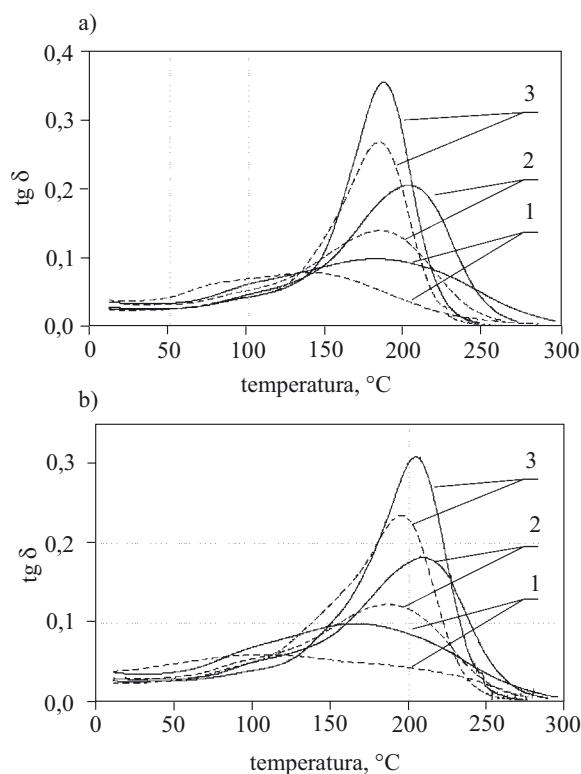
T a b e l a 2. Wysokotemperaturowe moduły sprężystości (E_R) porównywanych homopolimerów tri(met)akrylanów

T a b l e 2. High-temperature modulus of elasticity (E_R) of the compared homopolymers and tri(meth)acrylates

Homo-polimery	Moduły wysokotemperaturowe E_R , MPa w temp.:				
	200 °C	220 °C	240 °C	260 °C	280 °C
GAHF	852	707	599	501	414
GMHF	805	625	486	380	332
GAB	957	900	848	801	745
GMB	1131	850	634	555	505

Na uwagę zasługuje fakt, iż w całym obszarze wysokiej elastyczności homopolimery GAB i GMB mają wyraźnie większe moduły sprężystości niż ich odpowiedniki GAHF i GMHF. W zależności od temperatury różnice w wartościach E_R wynoszą od 100 do ponad 300 MPa. Ponieważ równowagowe moduły sprężystości są wprost proporcjonalne do gęstości usieciowania [10, 24, 25], dlatego w przypadku polimerów o podobnej budowie oraz jednakowej funkcyjności ich wartości mogą posłużyć do porównania stopnia usieciowania. Z zamieszczonych w tabeli 2 danych wynika więc, że (met)akrylany bezwodnika bursztynowego charakteryzują się większą gęstością usieciowania niż analogiczne pochodne bezwodnika *cis*-heksahydroftalowego.

Nasze poprzednio opisane badania dowodzą, że wraz ze wzrostem gęstości usieciowania wzrasta również stopień niejednorodności budowy sieci polimerowych [16, 17, 19]. Powstająca podczas polimeryzacji multimetakrylanów sieć jest bardzo niejednorodna



Rys. 2. Tangens δ w funkcji temperatury w przypadku porównywanych par homo- i kopolimerów: (a) GAB (---) i GAHF (—) oraz (b) GMB (---) i GMHF (—); 1 — homopolimery, 2 — kopolimery 20 % ST, 3 — kopolimery 40 % ST

Fig. 2. Tangent δ as a function of temperature curves for the compared homo and copolymer pairs: (a) GAB (---) and GAHF (—) and (b) GMB (---) and GMHF (—) polymers; 1 — homopolymers, 2 — copolymers 20 % ST, 3 — copolymers 40 % ST

i skomplikowana, reakcje wewnątrzcząsteczkowych cyklizacji oraz międzycząsteczkowego sieciowania powodują bowiem powstanie struktury bogatej w luźno połączone obszary o dużej gęstości usieciowania (mikrozele). W badaniach dynamicznych niejednorodność struktury prowadzi do występowania szerokich pików modułu stratności oraz tangensa δ (rys. 2).

Jakościowej oceny stopnia heterogeniczności sieci można dokonać poprzez analizę szerokości pików $\tan \delta$ w połowie jego wysokości (FWHM, Full Width at Half Maximum). Z fizycznego punktu widzenia, szerokość poławkowa $\tan \delta$ stanowi miarę zakresu mobilności molekularnych, jakie występują w sieci polimerowej [25]. Dlatego też, im szerszy pik $\tan \delta$, tym bardziej heterogeniczna jest struktura polimeru. Analizując szerokości pików $\tan \delta$ oraz odpowiednie wartości FWHM (tabela 3) można stwierdzić, że zarówno homopolimery tri(met)akrylanów GAB i GMB, jak i ich kopolimery styrenowe charakteryzują się większym stopniem niejednorodności struktury niż homo- i kopolimery na podstawie GAHF oraz GMHF.

Duża szerokość pików tangensa δ (rys. 2) oznacza również, że obszar zeszklenia rozciąga się w szerokim przedziale temperatury i z tego względu trudno jest

podać ściśle określoną wartość jako temperaturę zeszklenia (T_g). W badaniach metodą DMA za T_g przyjmuje się zwykle temperaturę odpowiadającą maksimum tg δ . Z wartości zamieszczonych w tabeli 3 oraz z rysunku 2 wynika, że pomimo wspomnianej większej gęstości usieciowania (met)akrylanowe pochodne bezwodnika bursztynowego mają niższe temperatury zeszklenia w porównaniu z odpowiednikami otrzymanymi z bezwodnika *cis*-heksahydroftalowego. Możliwe, że przyczyną tych niższych wartości T_g produktów uzyskanych z polimerów GAB i GMB jest bardziej niejednorodna budowa ich sieci polimerowych.

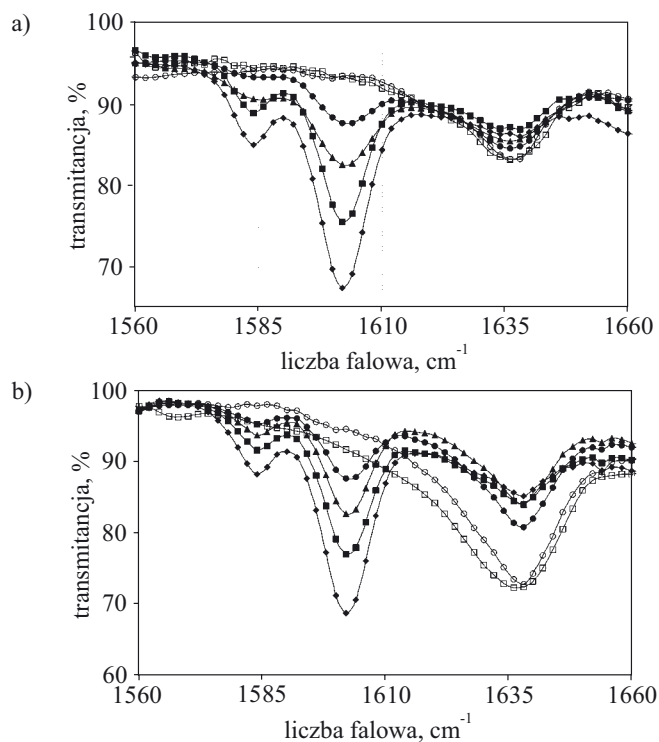
T a b e l a 3. Dynamiczne oraz statyczne właściwości mechaniczne badanych homo- i kopolimerów
T a b l e 3. The dynamic and static mechanical properties of the homo- and copolymers

Monomery		Właściwości			
		Temperatura zeszklenia T_g , °C	FWHM °C	Twardość Brinella MPa	Moduł Younga przy zginaniu GPa
GAB	HP ^{*)}	157	169	144	4,48
	20 % ST	187	97	142	4,17
	30 % ST	198	74	140	4,05
	40 % ST	197	55	139	4,04
	50 % ST	183	43	139	3,81
GMB	HP	121	216	161	4,94
	20 % ST	190	114	156	4,40
	30 % ST	209	93	154	4,31
	40 % ST	204	73	148	4,09
	50 % ST	192	59	130	3,85
GAHF	HP	183	165	174	4,77
	20 % ST	205	80	152	4,30
	30 % ST	201	59	150	4,18
	40 % ST	189	47	136	4,03
	50 % ST	182	33	133	3,97
GMHF	HP	168	163	185	4,97
	20 % ST	213	87	156	4,46
	30 % ST	211	66	153	4,25
	40 % ST	207	59	147	4,17
	50 % ST	197	41	144	3,99

^{*)} Symbol HP oznacza odpowiedni homopolimer.

Duży stopień niejednorodności budowy sieci homopolimerów (w stosunku do bardziej jednorodnych strukturalnie kopolimerów) może także w istotny sposób wpływać na obniżenie ich temperatury zeszklenia.

Na rysunku 3 przedstawiono wycinek widma IR charakteryzujący zmianę intensywności sygnałów wiązań nienasyconych w homopolimerach oraz w różniących się składem kopolimerach GAB i GMB. Oprócz widm produktów sieciowanych fotochemicznie, rysunki przedstawiają również widma IR homopolimerów sieciowanych termicznie.



Rys. 3. Widma FT-IR badanych homo- i kopolimerów GAB (a) oraz GMB (b); o — homopolimer otrzymany pod wpływem promieniowania UV, □ — homopolimer otrzymany termicznie, ● — kopolimer z 20 % ST, ▲ — kopolimer z 30 % ST, ■ — kopolimer z 40 % ST, ◆ — kopolimer z 50 % ST

Fig. 3. FT-IR spectra of the tested homo- and copolymer GAB (a) and GMB (b): o — homopolymer obtained by UV irradiation, □ — homopolymer obtained thermally, ● — copolymer with 20 % ST, ▲ — copolymer with 30 % ST, ■ — copolymer with 40 % ST, ◆ — copolymer with 50 % ST

Na podstawie porównania kształtów krzywych oraz wartości transmittancji można sądzić, że — niezależnie od sposobu sieciowania — otrzymane polimery charakteryzują się maksymalnym, stałym stopniem przereagowania wiązań nienasyconych. W celu określenia wartości tych stopni dotyczących poszczególnych produktów porównano intensywność wybranego pasma absorpcji wiązań podwójnych (maksimum sygnału przy 1639 cm^{-1}) w odniesieniu do pasma absorpcji grupy służącej jako wybrany wzorzec wewnętrzny, mianowicie grupy karbonylowej (1725 cm^{-1}) w przypadku homopolimerów oraz pierścienia aromatycznego (1607 cm^{-1}) w przypadku kopolimerów. Wartości konwersji dotyczące homopolimerów wyznaczono także metodą DSC (sieciowanie termiczne wobec 1 % mas. NB). Do obliczeń przyjęto średnie literaturowe wartości entalpii polimeryzacji jednej grupy funkcyjnej wynoszące 82 kJ/mol dla akrylanów oraz 57 kJ/mol dla metakrylanów [26]. Wartości teoretycznych i oznaczonych wartości entalpii sieciowania (ΔH) oraz określonych na ich podstawie stopni przereagowania charakteryzujących porównywane homopolimery przedstawiono w tabeli 4.

Z danych tych wynika, że mimo większych gęstości usieciowania, homopolimery GAB i GMB charakteryzują się znacznie mniejszym stopniem przereagowania wiązań nienasyconych. Różnice w wartościach konwersji wynoszą odpowiednio 17 % dla pary GAB i GAHF i ponad 11 % dla pary GMB i GMHF. W kopolimerach konwersje wiązań nienasyconych zwiększają się wraz ze wzrostem zawartości styrenu (analiza FT-IR). W produktach na podstawie GAHF i GMHF konwersje mieszczą się w przedziale między 79 % (homopolimer GMHF) oraz 94 % (kopolimer GAHF/50 % ST), natomiast w pochodnych GAB i GMB konwersje są mniejsze i wzrastają od wartości 66 % dla homopolimeru GMB do 92–93 % w przypadku kopolimerów o największej zawartości styrenu.

Tabela 4. Stopnie przereagowania wiązań nienasyconych dotyczące badanych homopolimerów określone na podstawie wartości ciepła polimerizacji oznaczonych metodą DSC

Tabela 4. The degree of double bond conversion in relation to the tested homopolymers based on values of heat of polymerization determined by DSC

Mono- mery	$\Delta H_{\text{teoret.}}$ kJ/mol	$\Delta H_{\text{teoret.}}$ J/g	$\Delta H_{\text{oznacz.}}$ J/g	Stopień prze- reagowania, %
GAHF	200	392	306,5	78,2
GMHF	174	332	241,1	72,6
GAB	200	438	267,4	61,1
GMB	174	370	225,8	61,0

Przyczyny występowania stwierdzonych zależności — różnic w wartościach zarówno stopni przereagowania, jak i gęstości usieciowania — należy poszukiwać w budowie wyjściowych tri(met)akrylanów. Rotacja wokół atomów węgla połączonych z bezwodnikowymi grupami karbonyłowymi w monomerach GAB i GMB umożliwia takie ułożenie podstawników, w którym dominują pozbawione naprężeń sterycznych struktury antyplanarne. Wówczas wiązania nienasycone znajdują się w większych odległościach od siebie, dzięki czemu bardziej prawdopodobne staje się sieciowanie międzycząsteczkowe. W przypadku natomiast monomerów GAHF i GMHF rotacja wokół wiązania węgiel-węgiel łączącego bezwodnikowe grupy karbonyłowe nie jest możliwa ze względu na obecność pierścienia; podstawniki i pierścienie są więc umiejscowione po przeciwnych stronach płaszczyzny przeprowadzonej przez to wiązanie. Takie ułożenie podstawników powoduje, że wiązania nienasycone znajdują się w bliskim sąsiedztwie, co prowadzi do wzrostu prawdopodobieństwa cyklizacji wewnątrzcząsteczkowej. Udziały sieciowania międzycząsteczkowego oraz cyklizacji wewnątrzcząsteczkowej decydują o wartościach gęstości usieciowania oraz stopniach przereagowania. Wzrost szybkości reakcji sieciowania prowadzi do zwiększenia gęstości usieciowania, podczas gdy maksymalna konwersja, jaką dana próbka może osiągnąć

maleje z powodu ograniczeń dyfuzyjnych w procesie polimerizacji [27]. Z kolei większy udział reakcji cyklizacji powoduje zmniejszenie liczby efektywnych rozgałęzień w sieci, natomiast stopnie przereagowania mogą osiągać większe wartości z powodu mniejszych odległości pomiędzy wiązaniami podwójnymi w cząsteczce.

Obecność pierścienia cykloheksylowego w polimerach GAHF i GMHF powoduje polepszenie niektórych właściwości mechanicznych, takich jak twardość i moduł Younga przy zginaniu w porównaniu z analogicznymi pochodnymi bezwodnika bursztynowego. Różnice w wartościach wspomnianych właściwości maleją wraz ze wzrostem zawartości styrenu w kopolimerach (tabela 3).

PODSUMOWANIE

W pracy oceniono właściwości termomechaniczne polimerów otrzymanych z nowych tri(met)akrylanów. Wyniki uzyskane metodą DMA oraz oznaczenie wartości stopnia przereagowania wiązań nienasyconych na podstawie analizy widm IR pozwalają na ocenę udziału wewnątrzcząsteczkowych cyklizacji oraz międzycząsteczkowego sieciowania w procesach utwardzania opisywanych nowych tri(met)akrylanów. Reakcje te w istotny sposób wpływają na strukturę oraz właściwości sieci otrzymywanych polimerów.

Wykazano, że podczas polimerizacji estrów GAHF i GMHF otrzymanych z udziałem bezwodnika *cis*-heksahydroftalowego reakcje cyklizacji wewnątrzcząsteczkowych mogą przebiegać z większą częstotliwością niż w toku polimerizacji monomerów GAB i GMB — pochodnych bezwodnika bursztynowego. Dowodzą tego większe wartości stopnia przereagowania wiązań nienasyconych oraz mniejsze — gęstości usieciowania GAHF i GMHF. Prawdopodobną przyczyną takiego zjawiska jest różna konformacja przestrzenna tych tri(met)akrylanów. Możliwość lub brak możliwości rotacji wokół wiązania węgiel-węgiel łączącego bezwodnikowe grupy karbonyłowe wpływa mianowicie na odległości między wiązaniami podwójnymi w cząsteczce, co w konsekwencji decyduje o sposobie formowania sieci.

LITERATURA

1. Kloosterboer J. G.: *Adv. Polym. Sci.* 1988, **84**, 1.
2. Anseth K. S., Newman S. M., Bowman C. N.: *Adv. Polym. Sci.* 1995, **122**, 177.
3. Czech Z., Urbala M.: *Polimery* 2007, **52**, 438.
4. Kim J. G., Chung C. M.: *Biomaterials* 2003, **24**, 3845.
5. Kim J. G., Chung C. M., Kim M. S., Kim K. M., Kim K. N.: *Dent. Mater.* 2002, **18**, 174.
6. Bogdal D., Boron A., Pielichowski J.: *Polimery* 1996, **41**, 469.
7. Decker C., Moussa K.: *Eur. Polym. J.* 1991, **27**, 403.
8. Hageman H. J.: *Prog. Org. Coat.* 1985, **13**, 123.

9. Stone F. S., Liberman R.: *J. Rad. Curing*. 1987, **14**, 10.
10. Elliott J. E., Nie J., Bowman C. N.: *Polymer* 2003, **44**, 327.
11. Cook W. D., Forsythe J. S., Irawati N., Scott T. F., Xia W. Z.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2003, **90**, 3753.
12. Socha E., Andrzejewska M., Andrzejewski M., Bogacki M. B., Bielicka-Daszkiwicz K.: *Polimery* 2004, **49**, 356.
13. Cao Z., Galy J., Gerard J. F., Sautereau H.: *Polym. Networks. Blends*. 1993, **4**, 15.
14. Young J. S., Bowman C. N.: *Macromolecules* 1999, **32**, 6073.
15. Matynia T., Podgórski M.: *Przem. Chem.* 2005, **84**, 927.
16. Matynia T., Podgórski M.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2008, **108**, 2902.
17. Podgórski M., Matynia T.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2008, **109**, 2624.
18. Podgórski M., Matynia T.: *Przem. Chem.* 2008, **87**, 874.
19. Podgórski M.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2009, **112**, 2942.
20. Podgórski M., Księżopolski J.: *Polimery* 2010, **55**, 33.
21. Bukowska A., Bukowski W., Galina H.: *Wiad. Chem.* 1997, **51**, 217.
22. Aronhime M., Gillham J.: *Adv. Polym. Sci.* 1986, **78**, 83.
23. Scott T. F., Cook W. D., Forsythe J. S.: *Polymer* 2002, **43**, 5839.
24. Charlesworth J. M.: *Polym. Eng. Sci.* 1988, **28**, 230.
25. Kannurpatti A. R., Anseth J. W., Bowman C. N.: *Polymer* 1998, **39**, 2507.
26. Praca zbiorowa: „Fotochemia polimerów, teoria i zastosowanie” (red. Pączkowski J.), Wydawnictwo Uniwersytetu Mikołaja Kopernika, Toruń 2003, str. 117.
27. Andrzejewska E.: *Prog. Polym. Sci.* 2001, **26**, 605

Otrzymano 19 III 2009 r.

INSTYTUT INŻYNIERII MATERIAŁÓW POLIMEROWYCH I BARWNIKÓW w TORUNIU
 ODDZIAŁ ZAMIEJSCOWY FARB I TWORZYW w GLIWICACH
 zaprasza do udziału w IX Międzynarodowej Konferencji
 pt.



ADVANCES IN COATINGS TECHNOLOGY
(POSTĘPY W TECHNOLOGII FARB I LAKIERÓW) ACT '10

która odbędzie się w dniach **23—25 listopada 2010 r.**

na terenie Międzynarodowych Targów Katowickich, **Katowice**, ul. Bytkowska 1b

Tematyka Konferencji

- Nowości w zakresie bazy surowcowej dla wyrobów lakierowych
- Nowoczesne i przyjazne środowisku technologie wytwarzania wyrobów lakierowych i ich stosowanie
- Analiza i badania wyrobów lakierowych oraz powłok
- Aparatura do produkcji wyrobów lakierowych, laboratoryjna oraz badawczo-pomiarowa
- Zagadnienia ekologiczne, uwarunkowania legislacyjne
- Kierunki rozwojowe rynku

Językiem konferencji będzie język angielski i polski z symultanicznym tłumaczeniem.

Czas prezentacji referatu wynosi ok. 25 minut (wraz z dyskusją).

Wszystkie materiały od osób prezentujących referaty i plakaty naukowe, tj.: skrót referatu lub plakatu (do 120 słów), biografia autora (do 50 słów), pełny tekst referatu lub plakatu (do 10 stron formatu A-4), **powinny być dostarczone w języku angielskim w terminie do 31 maja 2010 r. na adres:**

Instytut Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników w Toruniu
 Oddział Zamiejscowy Farb i Tworzyw w Gliwicach, ul. Chorzowska 50A, 44-100 Gliwice
 Komitet Organizacyjny Konferencji ACT '10 — *mgr inż. Anna Pająk*
 tel. +48 (32) 231 9043; fax: +48 (32) 231 2674; e-mail: a.pajak@impib.pl
 www.impib.pl

Będzie możliwość promocji firmy w formie wkładki reklamowej, plakatu lub stanowiska promocyjnego w czasie trwania konferencji.