

MACIEJ PODGÓRSKI, JERZY KSIĘŻOPOLSKI^{*)}

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

Badania wpływu struktury sieci polimerowej na właściwości termomechaniczne usieciowanych (met)akrylanów — pochodnych bezwodnika *cis*-heksahydroftalowego

Streszczenie — Na drodze trój etapowej syntezy otrzymano nowe wielofunkcyjne monomery — estry glicydytowe kwasów trimetakrylowego oraz dimetakrylo-akrylowego. W wyniku fotopolimeryzacji uzyskano z nich homopolimery a także kopolimery ze styrenem. Scharakteryzowano właściwości mechaniczne i termiczne produktów polimeryzacji, oznaczono stopień konwersji wiązań nienasyconych, wykonano dynamiczną analizę termiczną. Jakościowo oceniono stopień niejednorodności strukturalnych otrzymanych sieci polimerowych i przedstawiono ich wpływ na właściwości wytworzonych polimerów.

Słowa kluczowe: mutimetakrylany, fotopolimeryzacja, właściwości mechaniczne, właściwości termiczne, dynamiczna analiza termiczna.

STUDY OF THE EFFECT OF POLYMER NETWORK STRUCTURE ON THERMAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF CROSSLINKED (METH)ACRYLATES — *CIS*-HEXAHYDROPHTHALIC ANHYDRIDE DERIVATIVES

Summary — The novel multifunctional monomers, glycidyl esters of trimethacrylic acid or dimethacrylic-acrylic one were prepared *via* three-stage synthesis method (Table 1, Fig. 1). Their homopolymers or copolymers with styrene were obtained in photopolymerization processes. Mechanical and thermal properties of the polymerizations products (Fig. 2—5) were evaluated. The degree of conversion of unsaturated bonds was determined (Fig. 6, 7) and dynamic thermal analyses were done (Table 2). Quality evaluation of the degree of structural heterogeneity of polymer networks obtained has been done and the effect of heterogeneity on the product properties was discussed.

Key words: photopolymerization, multimethacrylates, mechanical properties, thermal properties, dynamic mechanical analysis.

Indukowana promieniowaniem UV polimeryzacja wielofunkcyjnych monomerów stanowi jedną z najbardziej wydajnych metod otrzymywania usieciowanych polimerów. Takie polimerowe materiały, ze względu na korzystną charakterystykę fizyczną i mechaniczną, znajdują bardzo liczne zastosowania, głównie w przemyśle powłokotwórczym, lakiernictwie, fotolitografii i mikroelektronice [1, 2]. W licznych ośrodkach badawczych ciągle prowadzi się prace nad nowymi typami fotoinicjatorów, oligomerów i monomerów [3—5]. Wiele uwagi poświęca się także określaniu wpływu budowy sieci na właściwości polimerów usieciowanych [6, 7]. Zrozumienie zależności wiążących strukturę sieci z cechami termomechanicznymi pozwala na ciągle ulepszanie jakości polimerów zarówno powszechnie znanych, jak i nowych.

W kilku ostatnich publikacjach zamieściliśmy wyniki dotyczące właściwości nowych, wielofunkcyjnych mo-

nomerów metakrylowych oraz otrzymanych z nich usieciowanych polimerów [8—11]. W swoich pracach poruszyliśmy zagadnienia udziału reakcji cyklizacji wewnątrzcząsteczkowych i ich wpływu na właściwości mechaniczne produktu [9], określania przedziału stężeń występowania efektów sieciowania i kopolimeryzacji w układach monowinyl-diwinyl i monowinyl-triwinyl [10, 11], oraz wielkości stopnia konwersji wiązań podwójnych i gęstości usieciowania w kopolimerach wytworzonych przy użyciu różnych monomerów monowinylowych [9—11].

Obecnie referowana praca stanowi kontynuację poprzednich badań. Na przykładzie dwóch nowych monomerów tri(met)akrylowych podjęliśmy się próby oceny wpływu rodzaju wiązania podwójnego (akrylowego bądź metakrylowego) na różne parametry tworzącej się sieci, takie jak: gęstość usieciowania i stopień niejednorodności strukturalnych, a także na stopień konwersji wiązań nienasyconych oraz właściwości finalnych kopolimerów.

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

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

W syntezach wykorzystano: metakrylan glicydyłu (GMA) 97 %, prod. Sigma-Aldrich Chemie GmbH, 2,4,6-tri(dimetyloaminometylo)fenol (DMF-3), cz.d.a., — katalizator prod. Merck KgaA Frankfurt, bezwodnik *cis*-heksahydroftalowy 99 %, prod. POCh Gliwice, kwas metakrylowy (MAA) i kwas akrylowy (AA) 99 %, prod. Merck KgaA Frankfurt, hydrochinon cz.d.a., — inhibitor reakcji polimeryzacji prod. Merck KgaA Frankfurt, 2,2-dimetoksy-2-fenylacetofenon (Irgacure 651) — inicjator polimeryzacji UV, prod. Sigma-Aldrich Chemie GmbH, styren (S), cz.d.a., prod. POCh Gliwice,

Syntezy estrów: trimetakrylowego (GMHF) i dimetakrylo-akrylowego (GAHF)

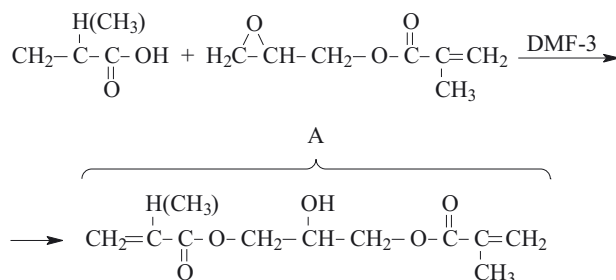
Nowe estry otrzymano na drodze trój etapowych syntez. Na pierwszym etapie przeprowadzano addycję metakrylanu glicydyłu do kwasu metakrylowego (synteza GMHF) lub addycję metakrylanu glicydyłu do kwasu akrylowego (synteza GAHF). Drugi etap polegał na reakcji otrzymanych estrów z bezwodnikiem *cis*-heksahydroftalowym, w której następowało uwolnienie grupy karboksylowej. Trzeci etap to katalizowana addycja uwolnionej grupy karboksylowej do grupy epoksydowej metakrylanu glicydyłu. Poniżej przedstawiono szczegółową metodykę postępowania na przykładzie syntezy estru trimetakrylowego (GMHF). Równania reakcji poszczególnych etapów procesu ilustruje schemat A.

Etap I. W trójzcyjnej kolbie okrągłodennej poj. 500 cm³, zaopatrzonej w płaszcz grzejny, mieszadło, termometr i chłodnicę powietrzną umieszczono równomolową mieszaninę GMA (221,2 g) i MAA (130 g). Ogrzewano ją w temp. 110 °C w obecności 0,5 g DMF-3 jako katalizatora i 0,035 g hydrochinonu (0,01 % mas.) jako inhibitora polimeryzacji rodnikowej. Reakcję realizowano do chwili, gdy liczba kwasowa zmniejszyła się do wartości ok. 5 mg KOH/g a wartość liczby epoksydowej z 0,44 gramorównoważników epoksydowych/100 g zmalała do 0,02—0,03.

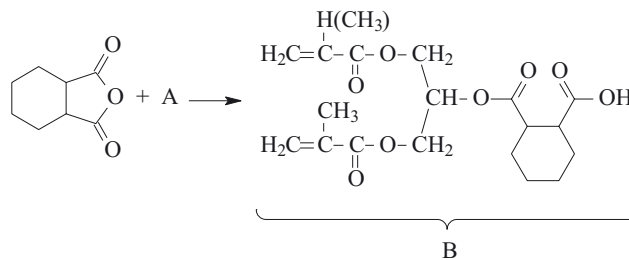
Etap II. Do kolby okrągłodennej poj. 500 cm³ zawierającej 150 g otrzymanego uprzednio dimetakrylanu glicydyłu wprowadzono stechiometryczną ilość bezwodnika *cis*-heksahydroftalowego (101,4 g). Całość ogrzewano przez 2 h w temp. 100—105 °C. Pod koniec trwania procesu następował spadek liczby kwasowej z wartości 294 mg KOH/g do ok. 155 mg KOH/g.

Etap III. Do kolby z produktem etapu II wprowadzono GMA w ilości odpowiadającej oznaczonej liczbie kwasowej (94,5 g). Addycję prowadzono w temp. 105—110 °C w ciągu ok. 4 h. Spadek liczby kwasowej do wartości ok. 10 mg KOH/g oznaczał koniec procesu.

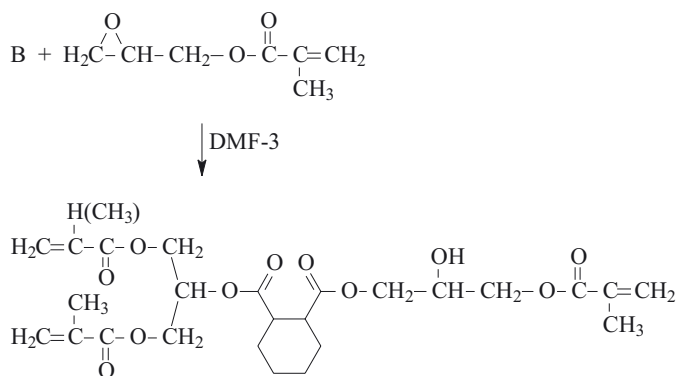
Etap I



Etap II



Etap III

H — GAHF, CH₃ — GMHF

Schemat A. Reakcje syntezy estrów multimetakrylowych
Scheme A. Reactions of multimethacrylic esters syntheses

Sięciowanie GAHF i GMHF

Otrzymane monomery rozpuszczano w styrenie sporządzając roztwory z udziałem 20, 30, 40 lub 50 % monomeru monowinylnowego. Uzyskane kompozycje utwardzono promieniowaniem UV (340—360 nm) na drodze naświetlania ich w obecności 1 % 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 sposób wytworzono również homopolimery, które, podobnie jak wszystkie kopolimery, dotwardzano w temp. ok. 160 °C przez 6 h. Kilugodzinne ogrzewanie w tej temperaturze pozwoliło na uzyskanie polimeru usieciowanego, o końcowym, stałym stopniu konwersji oraz trwałych właściwościach [12—14].

Metodyka badań

— Widma ^1H NMR rejestrowano aparatem FT-NMR firmy Bruker Avance 300MHz a widma FT-IR spektrofotometrem Perkin-Elmer 1725X.

— Na podstawie widm FT-IR wyznaczano stopnie konwersji wiązań nienasyconych.

— Lepkość oceniano za pomocą wiskozymetru Brookfield DV-III.

— Gęstość wyznaczono w temp. 23 °C stosując piknometr.

— Współczynnik załamania światła mierzono refraktometrem Carl Zeis Jena w temp. 23 °C.

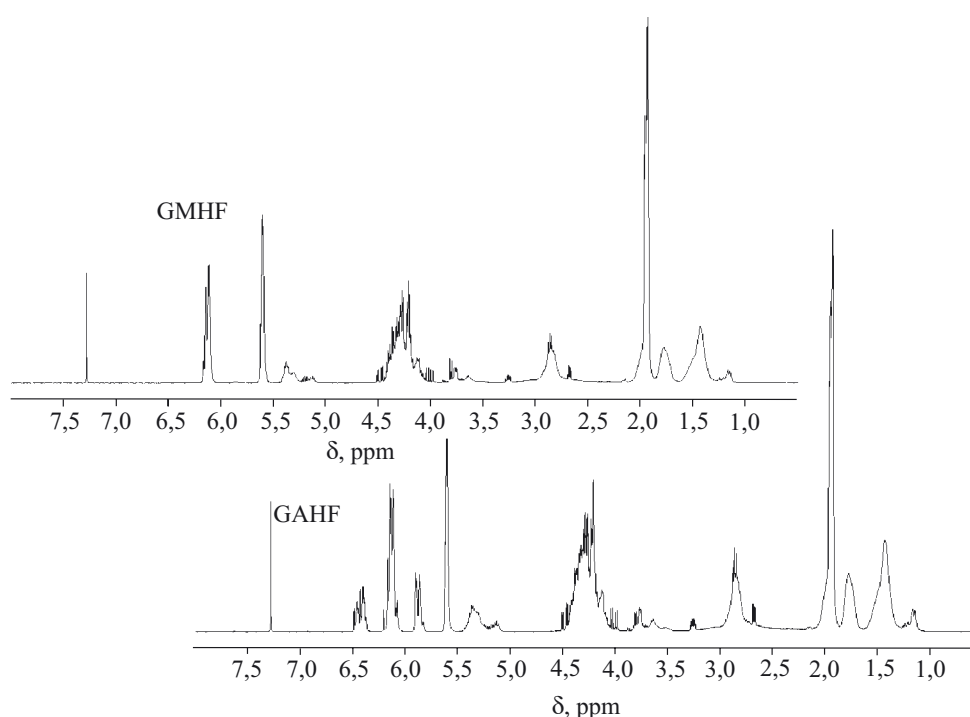
— Dynamiczną analizę mechaniczną (DMA) wykonano przy użyciu aparatu DMA Q800 firmy T.A.

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Charakterystyka uzyskanych estrów

Analiza widm ^1H NMR otrzymanych estrów (rys. 1), chociaż utrudniona z powodu obecności w mieszaninie produktów izomerów powstających w reakcjach ubocznych oraz nieprzereagowanych substratów [15], pozwala na stwierdzenie zaniku pików przypisywanych protonom pierścienia epoksydowego (2,7 ppm, 2,9 ppm oraz 3,3 ppm) oraz pojawienia się sygnału protonów etylenowych sąsiadujących z grupą estrową (4,23 ppm).

DMF-3, podobnie jak czwartorzędowe sole amoniowe, charakteryzuje się małą selektywnością. W reakcji addycji kwas-epoksyd mogą się tworzyć zarówno I- jak



Rys. 1. Widma ^1H NMR estrów multimetakrylowych
Fig. 1. ^1H NMR spectra of multimethacrylic esters

— Wytrzymałość mechaniczną określano z zastosowaniem maszyny wytrzymałościowej Zwick Roell Z010.

— Twardość wg Brinella mierzono twardościomierzem HPK.

— Stabilność termiczną badano za pomocą derywografu MOM firmy Paulik and Erdey.

— Odporność cieplną pod obciążeniem wyznaczano z wykorzystaniem aparatu HDT 3 VICAT firmy CEAST S.p.A.

Do pomiarów właściwości mechanicznych posłużyły wykonane kształtki 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 i HDT). Zarówno analizy spektroskopowe, jak i badania termomechaniczne przeprowadzono według procedur opisanych w pracach [10, 11].

i II-rzędowe grupy hydroksylowe. Zwykle powstaje od 15 do 22 % produktu addycji anomalnej [16]. Potwierdzeniem jest obecność pasm 4,4 ppm pochodzących od protonów grup $=\text{CHOH}$ oraz pasm 3,8 ppm protonów grup $-\text{CH}_2\text{OH}$. Uboczne reakcje estryfikacji alkoholi z grupami epoksydowymi lub estryfikacji z grupami kwasowymi są znacznie mniej prawdopodobne. Świadczy o tym proporcjonalny ubytek grup epoksydowych w stosunku do ilości grup kwasowych oznaczanych w modelowych syntezach [10].

Otrzymane estry są klarownymi, jasnożółtymi cieczami, charakteryzującymi się stosunkowo małą lepkością. Ich roztwory ze styrenem (30 % mas. styrenu) wykazują w temperaturze pokojowej lepkość w granicach 30–35 mPa · s. Mała lepkość oraz jasna barwa to cechy,

które mają istotne znaczenie w zastosowaniach technologicznych.

Tabela 1. Wybrane właściwości zsyntetyzowanych multimetakrylanów

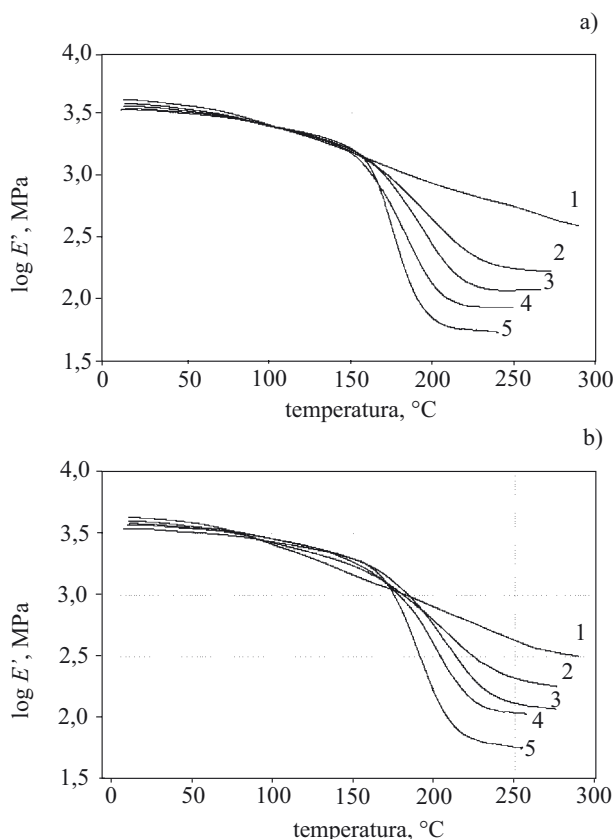
T a b l e 1. Selected properties of multimethacrylates synthesized

Właściwości	Tri(met)akrylany	
	GAHF	GMHF
Lepkość w 25 °C, mPa · s	8615	9551
Gęstość, g/cm ³	1,184	1,171
Liczba kwasowa, mg KOH/g	8,2	8,5
Liczba epoksydowa, gramorównoważnik ep./100 g	0,015	0,015
Współczynnik załamania światła	1,4895	1,4890

Podstawowe, wybrane właściwości fizyczne nowych estrów przedstawiono w tabeli 1.

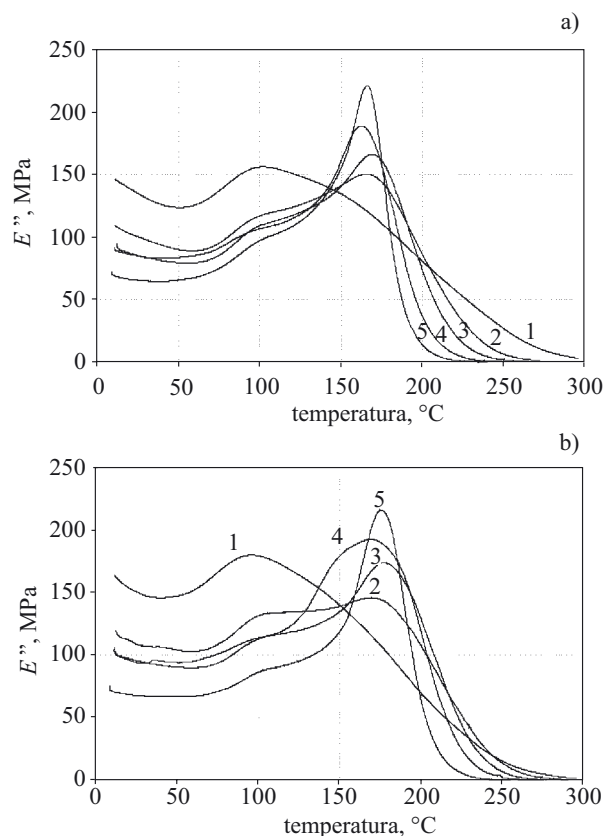
Właściwości wytworzonych polimerów

Rysunki 2—4 ilustrują zależności modułu dynamicznego (E'), modułu stratności mechanicznej (E'') oraz tan-



Rys. 2. Moduł sprężystości (E') w funkcji temperatury: (a) polimery serii GAHF; (b) polimery serii GMHF; 1 — homopolimery, 2, 3, 4, 5 — kopolimery zawierające odpowiednio 20, 30, 40 i 50 % mas. styrenu

Fig. 2. Elasticity modulus (E') versus temperature: (a) polymers of GAHF series; (b) polymers of GMHF series; 1 — homopolymers, 2, 3, 4, 5 — copolymers containing 20, 30, 40 and 50 wt. % of styrene, respectively

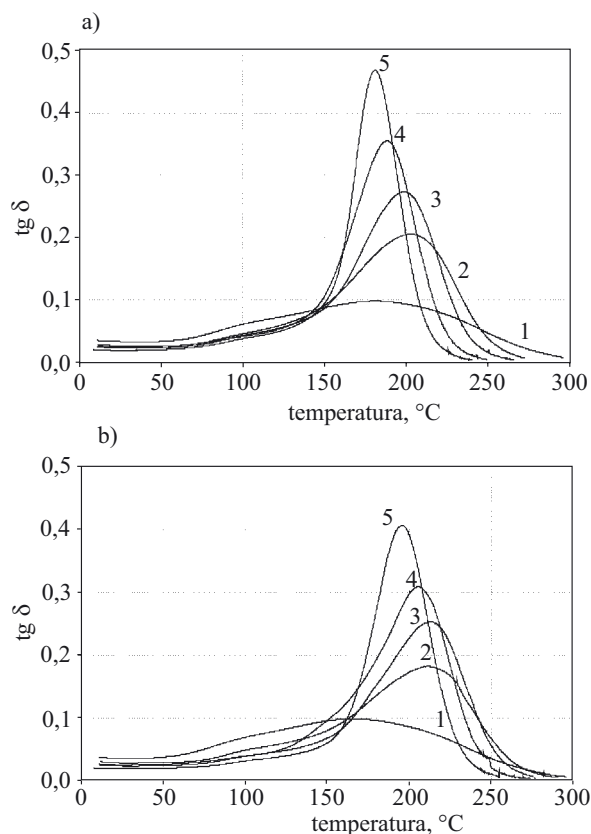


Rys. 3. Moduł stratności (E'') w funkcji temperatury: (a) polimery serii GAHF; (b) polimery serii GMHF; 1 — homopolimery, 2, 3, 4, 5 — kopolimery zawierające odpowiednio 20, 30, 40 i 50 % mas. styrenu

Fig. 3. Loss modulus (E'') versus temperature: (a) polymers of GAHF series; (b) polymers of GMHF series; 1 — homopolymers, 2, 3, 4, 5 — copolymers containing 20, 30, 40 and 50 wt. % of styrene, respectively

gensa kąta przesunięcia fazowego ($\tan \delta$) w funkcji temperatury. Wszystkie badane polimery to materiały usieciowane, dlatego też zależność modułu sprężystości od temperatury charakteryzuje brak stanu elastoplastycznego (rys. 2). Otrzymane polimery (w przeciwieństwie do polimerów liniowych) nie płyną pod obciążeniem, a interesującą ich cechą jest występowanie rozległego obszaru lepkosprężystego, co przejawia się szerokimi pikami modułu stratności oraz tangensa δ , zwłaszcza w przypadku homopolimerów (rys. 3 i 4). Ta duża szerokość pików tangensa δ (rys. 4) oznacza, że obszar zeszklenia rozciąga się w szerokim przedziale temperatury. Wynika to z wysokiego stopnia heterogeniczności sieci badanych materiałów. Wobec obserwowanego zjawiska trudno jest podać ściśle określoną wartość temperatury zeszklenia (T_g), przyjęto zatem, że T_g jest równe temperaturze w maksimum $\tan \delta$ (tabela 2).

Istotną cechą otrzymywanych polimerów jest także występowanie plateau w obszarze wysokoplastycznym (por. rys. 2a i 2b). Osiągane wartości równowagowych modułów sprężystości (E'_R) nie zmieniają się aż do punktu odpowiadającemu początkowi rozkładu ter-

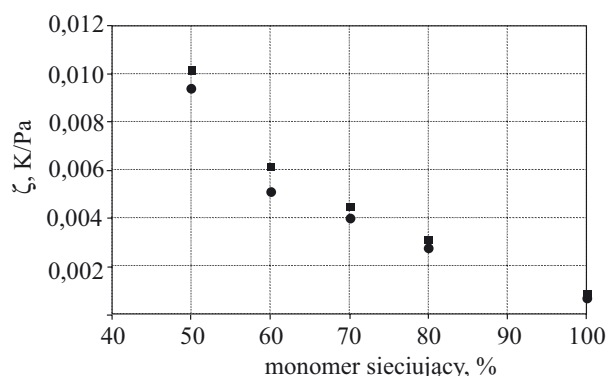


Rys. 4. Krzywe tangensa δ w funkcji temperatury: (a) polimery serii GAHF; (b) polimery serii GMHF; 1 — homopolimery, 2, 3, 4, 5 — kopolimery zawierające odpowiednio 20, 30, 40 i 50 % mas. styrenu

Fig. 4. Tangent δ versus temperature: (a) polymers of GAHF series; (b) polymers of GMHF series; 1 — homopolymers, 2, 3, 4, 5 — copolymers containing 20, 30, 40 and 50 wt. % of styrene, respectively

micznego polimeru. Ponieważ wartości E'_R wiążą się z gęstością usieciowania polimerów [17], to w pracy tej posłużyły do określenia stopnia usieciowania.

Na rysunku 5 przedstawiono zależność stosunku wartości temperatury absolutnej (w której oznaczano E'_R) do równowagowego modułu sprężystości ($\zeta = T/E'_R$) od składu kompozycji. Parametr ζ jest odwrotnie proporcjonalny do gęstości usieciowania [18].



Rys. 5. Parametr ζ (stosunek wartości temperatury absolutnej przyjętej w punkcie T_g+50 °C do równowagowego modułu sprężystości) w funkcji składu kompozycji; ■ — polimery GAHF, ● — polimery GMHF

Fig. 5. Parameter ζ (ratio of absolute temperature value at T_g+50 °C and equilibrium elasticity moduli) versus system composition: ■ — polymers of GAHF series, ● — polymers of GMHF series

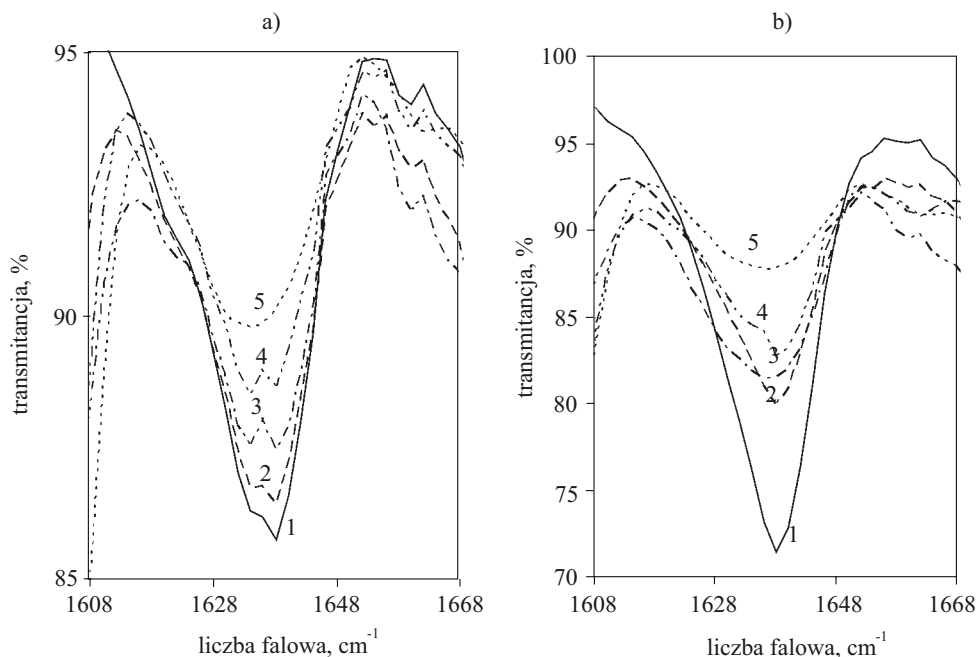
Jak wynika z rys. 5 zwiększenie stężenia monomeru sieciującego prowadzi do spadku wartości ζ , a więc do wzrostu gęstości usieciowania. Największy przyrost gęstości usieciowania obserwuje się w przedziale zawartości monomeru sieciującego 50—60 % mas. Zależności te można tłumaczyć występowaniem dwóch różnych efektów, szeroko dyskutowanych w poprzednich pracach [10, 11], mianowicie efektu kopolimeryzacji zależnego od ilości i budowy użytych komonomerów oraz efektu sieciowania związanego z wpływem właściwości sieci na kopolimer [19]. Zwykle zwiększenie gęstości usieciowania (czyli spadek udziału styrenu w kopolimerze) powoduje wzrost wartości temperatury zeszklenia. Uwarunkowanie takie można zaobserwować w obu wytwarzanych seriach produktów. Jednak, określony typ monomeru sieciującego może powodować przewagę efektu sieciowania w warunkach mniejszych jego stężeń, podczas gdy w przypadku większych stężeń multi-metakrylanu może dominować efekt kopolimeryzacji, wówczas najwyższe wartości temperatury zeszklenia, obserwuje się, gdy udział styrenu wynosi 20 % mas. W odniesieniu do homopolimerów następuje odwróce-

T a b e l a 2. Właściwości termiczne i mechaniczne otrzymanych polimerów^{*)}

T a b l e 2. Thermal and mechanical properties of the polymers obtained

Właściwości	GAHF					GMHF				
	HP ^{*)}	20 %S	30 %S	40 %S	50 %S	HP	20 %S	30 %S	40 %S	50 %S
Temp. początku rozkładu (5 % ubytku masy), °C	280	285	290	290	285	310	310	300	290	280
HDT, °C	205	152	146	140	128	245	158	156	152	130
Twardość, MPa	174	152	150	136	133	185	156	153	147	144
Moduł Younga przy zginaniu, GPa	4,77	4,30	4,18	4,03	3,97	4,97	4,46	4,25	4,17	3,99
Moduł sprężystości (E'), MPa, T = 25 °C	3991	3725	3567	3430	3360	4215	3788	3852	3703	3445
FWHM, °C	165	80	59	47	33	163	87	66	59	41
Temperatura zeszklenia (T_g), °C	183	205	201	189	182	168	213	211	207	197

^{*)} HP — odpowiedni homopolimer, HDT — temperatura ugięcia pod obciążeniem, FWHM — szerokość pików δ w połowie jego wysokości.



Rys. 6. Widma FT-IR: (a) polimery serii GAHF; (b) polimery serii GMHF; oznaczenie krzywych patrz. rys. 4
 Fig. 6. FT-IR spectra of: (a) polymers of GAHF series; (b) polymers of GMHF series

nie zależności i pomimo większej gęstości usieciowania wartości T_g są znacznie mniejsze.

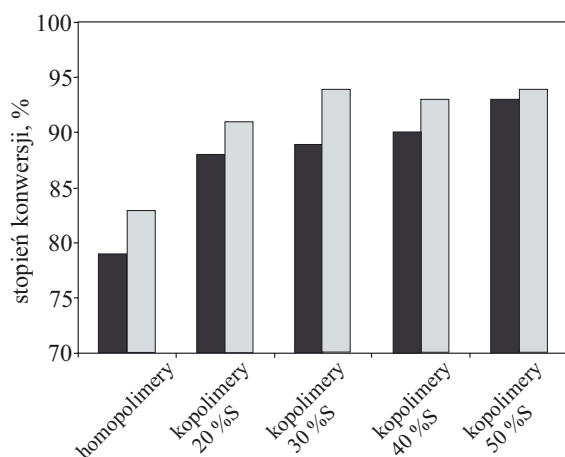
Budowa sieci tworzącej się podczas fotopolimeryzacji multimetakrylanów jest bardzo niejednorodna i skomplikowana. Reakcje pierwotnych i wtórnych cyklizacji powodują powstanie struktury bogatej w luźno połączone obszary o dużej gęstości usieciowania (mikrozele). Niejednorodność tę odzwierciedla szeroki przedział temperatury zeszklenia. Jakościowej oceny stopnia heterogeniczności sieci można dokonać na drodze analizy szerokości pików $\text{tg } \delta$ w połowie jego wysokości (FWHM). Fizycznie, szerokość połówkowa $\text{tg } \delta$ stanowi miarę zakresu mobilności molekularnych, jakie występują w sieci polimerowej [20].

Z danych zamieszczonych w tabeli 2 oraz na rysunku 4 wynika, że zwiększaniu stężenia styrenu towarzyszy spadek szerokości pików $\text{tg } \delta$, zatem stopień niejednorodności strukturalnych wzrasta wraz ze wzrostem stężenia multimetakrylanu. Na podstawie wartości FWHM można stwierdzić, że kopolimery serii GMHF charakteryzuje bardziej heterogeniczna struktura niż analogiczne kopolimery serii GAHF, a przyczyną tego zjawiska może być większa gęstość usieciowania kopolimerów GMHF. Wszystkie próbki serii GMHF odznaczają się mniejszymi wartościami parametru ζ (rys. 5). Badania dynamiczne potwierdzają fakt, że zwiększenie gęstości usieciowania powoduje wzrost stopnia niejednorodności budowy polimerów. Należy podkreślić również bardzo duże różnice wartości FWHM odnoszących się do odpowiednich homo- i kopolimerów. Duży stopień niejednorodności budowy sieci homopolimerów może w istotny sposób wpływać także na obniżenie wartości ich temperatury zeszklenia.

Do wyjaśnienia obserwowanych zależności może posłużyć również analiza stopni konwersji wiązań nienasyconych. Zmianę intensywności sygnałów wiązań nienasyconych w funkcji składu kopolimerów przedstawia rys. 6. W celu określenia stopnia konwersji otrzymanych polimerów porównano intensywność wybranego pasma absorpcji wiązań podwójnych (maksimum sygnału przy 1639 cm^{-1}) z pasmem absorpcji grupy służącej jako wzorzec wewnętrzny. Wzorcami wewnętrznymi homopolimerów były grupy karbonylowe (1725 cm^{-1}) a kopolimerów — pierścienie aromatyczne (1607 cm^{-1} i 701 cm^{-1}). Oznaczenia wykonano w odniesieniu do próbek nieusieciowanych oraz usieciowanych.

W przypadku homopolimerów określono najniższy stopień konwersji wiązań nienasyconych, stopień ten zwiększa się w kopolimerach wraz ze wzrostem w nich zawartości styrenu. Stopień konwersji serii polimerów GAHF rośnie od wartości 83 % odpowiadającej homopolimerowi do ok. 94 % w odniesieniu do kopolimeru GAHF/50%S. Kopolimery serii GMHF wykazują z reguły niższe stopnie konwersji, które rosną od 79 % w przypadku homopolimeru do 93 % w odniesieniu do kopolimeru o największej zawartości styrenu (rys. 7).

Obserwowane zależności mogą wynikać zarówno z różnic w reaktywności, jak i w funkcyjności monomerów poddanych fotopolimeryzacji. Wzrost funkcyjności, spowodowany w rozpatrywanym przypadku zwiększeniem stężenia multimetakrylanu w żywicy prowadzi do wzrostu szybkości reakcji oraz gęstości usieciowania. W silnie usieciowanych polimerach duża liczba wiązań podwójnych monomeru pozostaje nienaruszona. Wraz ze wzrostem stężenia monomeru sieciującego, maksymalny stopień konwersji jaki dana próbka może osiągnąć



Rys. 7. Stopień konwersji wiązań nienasyconych dla polimerów GAHF (□) oraz GMHF (■)

Fig. 7. Conversion degree of unsaturated bonds of GAHF (□) and GMHF (■) polymers

nać maleje z powodu ograniczeń dyfuzyjnych w procesie polimeryzacji [1, 21]. Przyczyną niższych stopni konwersji polimerów GMHF w porównaniu ze stopniami konwersji GAHF może być również zawada przestrzena spowodowana obecnością w nich dodatkowej grupy metylenowej. W warunkach wzrastającej zawartości styrenu w kopolimerze prawdopodobnie przestaje ona mieć znaczenie, a stopnie konwersji w przypadku obu grup produktów osiągają bardzo zbliżone wartości.

Na właściwości otrzymanych polimerów wpływają nie tylko opisane już efekty sieciowania i kopolimeryzacji, ale także efekt niepełnego stopnia konwersji. Gdy stężenie monomeru sieciującego osiąga większe wartości, wówczas nie można rozdzielić wpływu tych dwu ostatnich. W zależności zatem od typu monomeru oraz jego funkcyjności właściwości uzyskanych produktów określa stopień zarówno usieciowania, jak i konwersji.

Wszystkie otrzymane polimery charakteryzują się podobną stabilnością termiczną, stąd też trudno wykażać określony kierunek zmian w funkcji składu (por. tabela 2). Początek rozkładu termicznego następuje w przedziale 280–310 °C. Homopolimery swoją dobrą stabilność termiczną zawdzięczają prawdopodobnie dużej gęstości usieciowania. W miarę zaś wzrostu stężenia styrenu w kopolimerach nie obserwujemy wyraźnych zmian odporności cieplnej. Zwiększanie zawartości styrenu, choć prowadzi do uzyskania mniejszych gęstości usieciowania, to powoduje jednak zmniejszenie udziału wiązań estrowych w kopolimerze. Malejąca liczba grup estrowych, a jednocześnie wzrastająca liczba pierścieni aromatycznych w produkcie to czynniki sprzyjające utrzymaniu dobrej stabilności termicznej pomimo malejącej gęstości usieciowania.

Wartości temperatury ugięcia pod obciążeniem (HDT) maleją natomiast znacznie ze wzrostem zawartości styrenu w kopolimerze. Kopolimery serii GMHF charakteryzują się wyższymi wartościami HDT niż odpowiadające im składem kopolimery serii GAHF, a naj-

większe HDT wykazują homopolimery. Tak duża odporność cieplna prawdopodobnie wynika z większej gęstości usieciowania obserwowanej w przypadku wzrostu funkcyjności wyjściowych monomerów. Dodatek styrenu zmniejszając gęstość usieciowania obniża odporność cieplną produktu.

Wyższe wartości HDT w serii GMHF w porównaniu z HDT GAHF odpowiadają ich większej gęstości usieciowania. Obecność dodatkowej grupy metylenowej w polimerach GMHF może stanowić skuteczną zawadę przestrzenną utrudniającą przebieg cyklizacji wewnątrzcząsteczkowych, których udział wyraźnie wpływa na gęstość usieciowania (zwiększenie tempa reakcji cyklizacji wewnątrzcząsteczkowych w stosunku do tempa polimeryzacji międzycząsteczkowych prowadzi do zmniejszenia ilości efektywnych rozgałęzień w sieci, a więc do mniejszej gęstości usieciowania). Reakcje takie wydają się bardziej prawdopodobne w toku polimeryzacji monomeru GAHF, gdzie taka zawada nie występuje. Przekonują o tym dodatkowo wyższe stopnie konwersji wiązań nienasyconych odnoszące się do polimerów otrzymanych z monomeru GAHF. W przypadku monomerów o jednakowej funkcyjności, w warunkach większej gęstości usieciowania jednego z nich, a jednocześnie niższym stopniu konwersji wiązań nienasyconych, możliwym wyjaśnieniem obserwowanych prawidłowości jest zatem różny udział cyklizacji wewnątrzcząsteczkowych.

Homopolimery charakteryzują się także największymi wartościami modułów Younga, które maleją wraz ze wzrostem zawartości styrenu w kopolimerze (por. tabela 2). Kopolimery serii GMHF wykazują większy moduł sprężystości niż odpowiadające im składem kopolimery serii GAHF.

Twardość otrzymanych polimerów również maleje wraz ze wzrostem zawartości styrenu w kopolimerze i jest mniejsza w przypadku kopolimerów serii GAHF.

PODSUMOWANIE

Wykazano wpływ budowy, funkcyjności oraz składu utwardzanej kompozycji na właściwości spolimeryzowanych metakrylanów. Badania dowodzą, że podczas polimeryzacji estru GAHF reakcje cyklizacji wewnątrzcząsteczkowych mogą przebiegać częściej niż podczas polimeryzacji monomeru GMHF. Przekonują o tym wyższe stopnie konwersji wiązań nienasyconych oraz mniejsze gęstości usieciowania polimerów GAHF. Konkurencyjność reakcji wewnątrz- i międzycząsteczkowych w istotny sposób określa cechy nowych materiałów. Polimery serii GMHF charakteryzują się na ogół lepszymi parametrami mechanicznymi niż ich analogi serii GAHF.

LITERATURA

1. Kloosterboer J. G.: *Adv. Polym. Sci.* 1988, **84**, 1.

2. Anseth K. S., Newman S. M., Bosman C. N.: *Adv. Polym. Sci.* 1995, **122**, 177.
3. Decker C., Moussa K.: *Eur. Polym. J.* 1991, **27**, 403.
4. Hageman H. J.: *Prog. Org. Coat.* 1985, **13**, 123.
5. Stone F. S., Liberman R.: *J. Rad. Curing.* 1987, **14**, 10.
6. Cao Z., Galy J., Gerard J. F., Sautereau H.: *Polym. Networks. Blends.* 1993, **4**, 15.
7. Young J. S., Bowman C. N.: *Macromolecules* 1999, **32**, 6073.
8. Matynia T., Podgórski M.: *Przem. Chem.* 2005, **84**, 927.
9. Matynia T., Podgórski M.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2008, **108**, 2902.
10. Podgórski M., Matynia T.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2008, **109**, 2624.
11. Podgórski M., Matynia T.: *Przem. Chem.* 2008, **87**, 874.
12. Aronhime M., Gillham J.: *Adv. Polym. Sci.* 1986, **78**, 83.
13. Scott T. F., Cook W. D., Forsythe J. S.: *Polymer* 2002, **43**, 5839.
14. Wisanrakkit G., Gillham J.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1991, **42**, 2453.
15. Boutevin B., Parisi J. P., Robin J. J., Roume C.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1993, **50**, 2065.
16. Bukowska A., Bukowski W., Galina H.: *Wiad. Chem.* 1997, **51**, 217.
17. Charlesworth J. M.: *Polym. Eng. Sci.* 1988, **28**, 230.
18. Elliott J. E., Nie J., Bowman C. N.: *Polymer* 2002, **44**, 327.
19. Fox T. G., Loshaek S.: *J. Polym. Sci.* 1955, **15**, 371.
20. Kannurpatti A. R., Anseth J. W., Bowman C. N.: *Polymer* 1998, **39**, 2507.
21. Andrzejewska E.: *Prog. Polym. Sci.* 2001, **26**, 605.

Otrzymano 4 XI 2008 r.