

Теплостойкость и атмосферостойкость сополимерных органических стекол

Heat and weather resistance of copolymer organic glasses

Ю.П. ГОРЕЛОВ¹, И.А. ШАЛАГИНОВА¹, Ю.В. ВОЛОСОВА¹, П.В. КОРНИЕНКО¹, К.В. ШИРШИН^{1,2}

Y.P. GORELOV¹, I.A. SHALAGINOVA¹, Y.V. VOLOSOVA¹, P.V. KORNIENKO¹, K.V. SHIRSHIN^{1,2}

¹ Акционерное общество «Научно-исследовательский институт химии и технологии полимеров имени академика В.А. Каргина с опытным заводом», Россия, г. Дзержинск, Нижегородской области

² Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева, Россия, г. Нижний Новгород

¹ JSC V.A. Kargin Polymer Chemistry and Technology Research Institute with a pilot-production plant, Nizhny Novgorod Region, Dzerzhinsk

² R.E. Alekseev Nizhny Novgorod State Technical University

gorelov@nicpr.ru

Исследованы параметры светостойкости, теплостойкости и водопоглощения органических стекол на основе сополимеров метилметакрилата с различными метакриловыми мономерами, содержащими УФ-абсорберы и УФ-стабилизаторы. Показано, что лучшим стабилизирующим эффектом обладают УФ-стабилизаторы – тушители возбужденных состояний: дифенил и изомеры терфенила. Зафиксировано снижение водопоглощения сополимерных органических стекол при введении в состав сополимера мономеров, содержащих циклические фрагменты. Показано, что введение в систему метилметакрилат – метакриловая кислота в качестве сомономера циклогексилмалеимида позволяет увеличить теплостойкость органических стекол.

Ключевые слова: органическое стекло, полиметилметакрилат, сополимеры, светостойкость, теплостойкость, УФ-стабилизатор, УФ-абсорбер, ударная вязкость, температура размягчения, водопоглощение

The parameters of light resistance, heat resistance and water absorption of organic glasses based on methyl methacrylate copolymers with various methacrylic monomers containing UV absorbers and UV stabilizers are investigated. It has been shown that UV stabilizers – quenchers of excited states: diphenyl and isomers of terphenyl have the best stabilizing effect. A decrease in water absorption of copolymer organic glasses with the introduction of cyclic fragments into the copolymer was established. It was shown that the introduction of methyl methacrylate – methacrylic acid into the system as a comonomer of cyclohexylmaleimide allows increasing the heat resistance of organic glasses.

Keywords: organic glass, polymethyl methacrylate, copolymers, light resistance, heat resistance, UV stabilizer, UV absorber, impact strength, softening temperature, water absorption

DOI: 10.35164/0554-2901-2019-7-8-20-22

Органические стекла на основе полиметилметакрилата (ПММА) находят широкое применение в качестве конструкционного оптического материала в авиастроении и других отраслях промышленности. В настоящее время существует несколько основных технологий получения оптических конструкционных листовых материалов на основе ПММА, при этом органические стекла, полученные методом блочной полимеризации в формах из силикатных стекол, обладают уникальным комплексом оптических, физико-механических и термических свойств.

Одним из важнейших параметров для конструкционных оптических полимеров является теплостойкость, которая характеризуется, как правило, значением температуры размягчения (T_p), т.е. предельной температурой, при которой (со)полимер находится еще в стеклообразном состоянии, но сохраняет при этом необходимый для конструкционного материала комплекс деформационно-прочностных свойств.

Одним из способов повышения теплостойкости метакриловых (со)полимеров является увеличение жесткости макромолекулярных цепей, для чего в состав (со)полимера вводят сильнополярные группы, например, карбоксильные, способные к донорно-акцепторным взаимодействиям, или звенья с объемными циклическими фрагментами, ограничивающими подвижность боковых групп в макромолекуле.

В последние годы все больше начинают использоваться органические стекла на основе сополимеров метилметакрилата (ММА) с метакриловой кислотой (МАК), введение которой позволяет поднять значения температуры размягчения стекол с 120°C до 140–150°C. Однако при этом наблюдается негативное изменение ряда других важных параметров, например, снижается светостойкость, повышается водопоглощение, что, в совокупности,

приводит к снижению атмосферостойкости и эксплуатационного ресурса сополимерных стекол такого типа. Проблеме получения сополимерных органических стекол с удовлетворительными температурно-деформационными и эксплуатационными параметрами и посвящена данная статья.

Известно, что ПММА достаточно стабилен при воздействии солнечного излучения. Светостойкость стекол на его основе (СО-95, СО-120) в действующей нормативной документации [1] характеризуется допустимым снижением значения коэффициента пропускания после облучения ртутно-кварцевой лампой типа ДРТ-400 с длиной волны 240–320 нм в течение 50 часов. При этом снижение коэффициента пропускания не должно превышать 1,5–2,0% для различных марок стекол. Однако данный метод оценки светостойкости вряд ли можно считать оптимальным. При исходных значениях коэффициента пропускания стекол 90–92% его снижение на данную величину не дает информации о деструктивных процессах, происходящих в полимере. Незначительное снижение пропускания может быть обусловлено, например, появлением небольшой желтизны, которая не связана со снижением значений физико-механических свойств.

Важно отметить, что в состав стекол на основе ПММА входят УФ-абсорберы, сдвигающие границу пропускания стекол с 290 до 340–380 нм. В качестве УФ-абсорберов применяются фенилсалицилат (ФС) или Тинувин-П (2-(2'-гидрокси-5'-метилфенил)бензотриазол) (ТП).

Органические стекла на основе сополимеров ММА-МАК при более высоких значениях теплостойкости обладают более низкой атмосферостойкостью, обусловленной, во-первых, меньшей стабильностью звеньев МАК к действию УФ-излучения, во-вторых, их повышенной гидрофильностью, приводящей к увеличению

Таблица 1. Изменение ударной вязкости (a_n) органических стекол после УФ-облучения в течение 150 часов: a_0 – исходная ударная вязкость; a_1 – удар по облученной поверхности; a_2 – удар по необлученной поверхности.

№	УФ-абсорбер, % масс.		УФ-стабилизатор, % масс.		Ударная вязкость a_n , кДж/м ²			Коэффициент сохранения ударной вязкости $K_2 = a_2/a_0$
					a_0	a_1	a_2	
Модификации гомополимерных органических стекол (СО-120)								
1	-		-		19,4	19,4	5,6	0,29
3	ФС	0,20	-		18,8	20,5	9,2	0,49
2	ТП	0,05	-		18,0	18,2	9,5	0,53
4	-		ДФ	0,1	18,1	18,1	16,2	0,90
5	ТП	0,05			18,3	18,3	16,7	0,91
6					1,3	18,0	17,5	18,0
7			ТФ	1,3	18,8	19,1	18,8	1,00
Модификации сополимерных органических стекол (СО-133К)								
8	-		-		22,4	20,3	2,9	0,13
9	-		ДФ	1,3	21,9	22,4	6,7	0,31
10	ТП	0,05			22,0	21,6	7,8	0,35
11					ТФ	1,3	21,0	19,6

Таблица 2. Изменение ударной вязкости органических стекол после УФ-облучения.

№	Тип стекла	УФ-стабилизатор	Ударная вязкость, кДж/м ²			Коэффициент сохранения	
			a_0	a_1	a_2	$K_1 = a_1/a_0$	$K_2 = a_2/a_0$
1	СО-120	-	20,6	21,2	15,7	1,03	0,76
2	СО-133(К)	-	22,4	7,6	6,0	0,34	0,27
3		ДФ	20,6	13,8	9,0	0,67	0,44
4		ТФ	23,1	21,1	21,1	1,03	0,91

водопоглощения сополимерных стекол и, как следствие, снижению их устойчивости к напряжениям, возникающим в процессе эксплуатации. Поэтому, в отличие от стекол на основе ПММА (СО-120), сополимерные стекла требуют введения в рецептуру кроме УФ-абсорбера также УФ-стабилизаторов.

Наиболее эффективным классом УФ-стабилизаторов для сополимерных стекол являются стабилизаторы – «тушители» возбужденных состояний макромолекул, к которым относятся дифенил (ДФ) и изомеры терфенила (ТФ). Например, в выпускаемых серийно сополимерных стеклах типа СО-133К в качестве УФ-стабилизатора применяется ДФ.

Для объективной оценки светостойкости стекол был применен метод, основанный на изменении ударной вязкости оргстекла (a_n) в условиях нагружения облученной поверхности, т.е. образец стекла подвергался удару со стороны необлученной поверхности, при этом растягивающим напряжениям подвергалась облученная поверхность. Ударная вязкость определялась согласно [2]. Полученные результаты приведены в таблице 1.

Важно отметить, что все приведенные в таблице 1 варианты органических стекол отвечают стандартным требованиям по светостойкости. Однако при этом степень повреждения их поверхности при облучении, характеризуемая коэффициентом сохранения ударной вязкости (K_2), варьируется в широком интервале значений: от 0,13 до 1,0. Видно, что сополимерные стекла в отсутствие стабилизирующих добавок как минимум в 2 раза менее устойчивы к облучению по сравнению со стеклами на основе ПММА. Введение ДФ увеличивает значение K_2 с 0,13 до 0,31–0,35. После 150 часов облучения стекол, содержащих ТФ, получено значение K_2 , равное 0,79, что выше значений для серийных органических стекол на основе ПММА при данных условиях (0,49–0,53). Влияние природы применяемого УФ-абсорбера в сочетании с ДФ (ТФ) не обнаруживается, хотя в случае сополимерных стекол его присутствие несколько повышает устойчивость стекол к облучению.

Несколько образцов опытных и серийных стекол были подвергнуты светотепловому старению в соответствии с [3] в камере типа «Ксенотест» с использованием ксенонового источника излучения, спектральное распределение которого приближается к спектральному распределению солнечного света. Средняя суммарная облученность источника 1,5 кал/см²·мин, температура испытаний 50±5°С, время испытаний 500 часов.

Приведенные в таблице 2 результаты подтверждают более низкую стабильность серийных сополимерных стекол типа СО-133К по сравнению со стеклами на основе ПММА (СО-120). Замена ДФ на ТФ практически уравнивает стабильность двух типов стекол в условиях светотеплового старения.

Важно отметить, что при высокой эффективности светостабилизаторов-тушителей недостатком их применения является заметное снижение теплостойкости получаемых (со)полимеров. Так, введение

в ПММА (СО-120) 1,3% масс. ДФ или ТФ (см. пп. 6, 7 таблицы 1), обеспечивающее абсолютное сохранение значения ударной вязкости после УФ-облучения, приводит к снижению температуры размягчения (T_p) на 6°С. Для устранения выявленного недостатка был предложен метод светостабилизации органических стекол за счет применения на стадии синтеза мономерного УФ-стабилизатора дифенилметакрилата (ДФМА) [4], введение которого в сополимер не снижало показатель температуры размягчения, что позволило получать теплостойкие органические стекла (до 150°С) с высокой светостойкостью.

Другим немаловажным эксплуатационным фактором для оптических конструкционных материалов является влагостойкость. В процессе эксплуатации изделия из оргстекла подвергаются комплексному воздействию атмосферной влаги, что приводит к заметному снижению оптических и физико-механических характеристик. Вследствие этого в нормативно-технической документации на органические стекла вводится показатель «водопоглощение», характеризующий количество поглощенной воды в определенных условиях. В отечественной документации данный показатель до недавнего времени не имел серьезного значения. Так, показатель «водопоглощение» в действующем стандарте [1] отнесен к числу справочных. Вместе с тем, важно отметить, что в зарубежных спецификациях оптические акриловые листы классифицируются по показателю влагостойкости, требования по водопоглощению приведены в зависимости от толщины листа, в квалификационное испытание входит определение «длительного водопоглощения» при температуре 60°С в течение 25 суток [5].

В процессе эксплуатации органических стекол на основе сополимеров ММА-МАК марок 2-55, Т2-55, 1-57 [6] (их аналоги: СО-133, СО-140 [7]) и последующих испытаний в условиях естественного и искусственного старения (испытания проводились в Геленджикском центре климатических испытаний ВИАМ им. Г.В. Акимова), было обнаружено, что они имеют весьма ограниченный ресурс эксплуатации по сравнению со стеклами на основе гомополимеров ММА (СОЛ, СО-95, СТ-1, СО-120). Уже через 2–3 года эксплуатации отмечалось значительное снижение уровня деформационно-прочностных свойств сополимерных стекол. Коэффициенты сохранения физико-механических свойств оргстекла марки 2-55 после климатического старения в течение 2–3 лет в условиях открытой экспозиции имеют значения 0,3–0,5, в то время как для стекол на основе ПММА (СО-120, СТ-1) после 7–10 лет старения во всех климатических зонах они не ниже 0,7. При этом стоит отметить, что справочные показатели водопоглощения стекол на основе ПММА и сополимеров ММА-МАК отличаются весьма незначительно: при толщине стекла 3 мм 0,3 и 0,4 % соответственно [1]. Для сравнения, зарубежный стандарт [5] регламентирует следующие ключевые нормы допустимого водопоглощения для органических стекол, предназначенных для применения в авиационном

остеклении: стандартное водопоглощение (при нормальной температуре в течение 10 суток – не более 0,5% (при толщине стекла 4 мм)) и длительное водопоглощение (при температуре воды 60°C в течение 25 суток – не более 2,9% (для образца стекла 3×25×50 мм)).

Известно, что снижение водопоглощения метакрилатов возможно за счет их сополимеризации с гидрофобными мономерами, например, с различными циклосодержащими мономерами (ЦМ) [8]. Поэтому представляло интерес оценить влияние природы ЦМ на водопоглощение сополимерных органических стекол на основе системы MMA-МАК. В качестве ЦМ были исследованы циклогексилметакрилат (ЦГМА), циклогексилмалеимид (ЦГМИ), 4-хлорфенилметакрилат (ФМА), изоборнилметакрилат (ИБМА), пентахлорфенилметакрилат (ПХФМА). Основные результаты приведены в таблице 3.

Таблица 3. Водопоглощение органических стекол на основе сополимеров MMA-МАК-ЦМ = (62:18:20)% масс.

№	ЦМ	Водопоглощение, %	
		20°C, 10 суток	60°C, 25 суток
1	–	0,98	5,6
2	ЦГМА	0,67	3,8
3	ЦГМИ	0,90	–
4	ИБМА	0,80	4,2
5	ФМА	0,66	3,5
6	ПХФМА	0,72	3,7

Введение в состав сополимера MMA-МАК гидрофобного мономера позволило снизить в некоторых случаях значение как «стандартного», так и «длительного» водопоглощения стекол более чем на 30%. Полученные результаты в совокупности с данными по повышению светостойкости сополимерных стекол использованы при разработке новых теплостойких сополимерных органических стекол с повышенной атмосферостойкостью (СО-140А, СО-150А). Так, например, органические стекла марки СО-140А [7] при «стандартном» водопоглощении не более 0,3% имеют длительное водопоглощение не более 2,9%, что соответствует зарубежным нормам.

Как было отмечено ранее, введение в состав метакриловых сополимеров звеньев с объемными циклическими фрагментами может приводить не только к снижению водопоглощения, но и к увеличению теплостойкости. Например, известно [9], что сополимеризация MMA с ЦГМИ позволяет увеличить теплостойкость сополимера на 30–35°C. Поэтому представляло интерес оценить влияние введения ЦМ в систему MMA-МАК ЦМ на теплостойкость органических сополимерных стекол.

Таблица 4. Значения температуры размягчения и водопоглощения органических стекол на основе сополимеров MMA-МАК-ЦМ различного состава.

№	MMA, % масс.	МАК, % масс.	ЦМ		T _p , °C	Водопоглощение (20°C, 10 суток)
			тип	% масс.		
1	82	18	–	–	149	1,20
2	72		ЦГМА	10	148	0,95
3	52			30	147	0,84
4	82		ФМА	10	148	0,95
5	62			20	148	0,74
6	67		ЦГМИ	15	159	0,97
7	62		ЦГМИ	10	154	0,91
			ЦГМА	10		
8	62		ЦГМИ	8	157	0,76
			ФМА	12		

В таблице 4 приведены средние значения теплостойкости и водопоглощения органических стекол на основе сополимеров MMA-МАК-ЦМ. Видно, что введение ЦГМА и ФМА не приводит к росту теплостойкости. По влиянию на показатель водопоглощения введение в состав сополимера ФМА более эффективно по сравнению с ЦГМА. Из данных таблицы 4 следует, что при содержании ФМА в сомономере 20% масс. водопоглощение снижается почти на 40%, в то время как при введении 30% масс ЦГМА – лишь на 30%. Введение в состав сополимера ЦГМИ значительно повышает теплостойкость при одновременном снижении водопоглощения, однако последнее менее выражено по сравнению с ЦГМА и ФМА. Совместное применение ЦГМИ и ФМА в относительно небольших концентрациях (8 и 12% масс. соответственно) позволяет почти на 40% снизить водопоглощение по сравнению с сополимером MMA-МАК и одновременно повысить значение теплостойкости на 7–10°C.

Таким образом, сополимеры MMA-МАК-ФМА-ЦГМИ могут рассматриваться как основа для получения органических стекол с теплостойкостью до 160°C и пониженным водопоглощением.

Авторы выражают благодарность сотрудникам лаборатории физико-механических испытаний ИЛЦ АО «НИИ полимеров» за проведение испытаний опытных и серийных образцов (со)полимерных стекол.

Литература

- ГОСТ 10667-90 Стекло органическое листовое. Технические условия. – Введ. 01.07.91. – М.: Издательство стандартов, 1990 – 34 с.
- ГОСТ 4647-2015 Пластмассы. Метод определения ударной вязкости по Шарпи. – Введ. 01.01.2017. – М.: Стандартинформ, 2016 - 18 с.
- ГОСТ 9.708-83 Пластмассы. Методы испытания на старение под воздействием естественных и искусственных климатических факторов. – Введ. 01.01.85. – М.: Издательство стандартов, 1984 – 12 с.
- Пат. 2355674 Российская Федерация, МПК C07C67/08, C07C67/10. Метод получения 4-бифенилметакрилата [Текст] / Кобякова Н.К., Бешенова Е.П., Иванова Е.П.; заявитель и патентообладатель ФГУП «НИИ полимеров». – № 2007139121/04; заявл. 22.10.2007; опубл. 20.05.2009, Бюл. № 14. – 7 с.
- MIL-PRF-8184F. Спецификация технических характеристик. Пластмассовые листы, акриловые, модифицированные. 5 октября 1998 г.
- Гудимов М.М., Перов Б.В. Органическое стекло. – М.: Химия. С. 9.
- Стекло органическое марки СО-140А. Технические условия. ТУ 2216-483-00208947-2007.
- Пат. 2277105 Российская Федерация, МПК C08F220/18. Состав для получения органического стекла [Текст]/ Горелов Ю.П., Гущев В.В., Шалагинова И.А., Лосева Г.В., Панкратова Л.В., Ефимов А.Л., Кобякова Н.К., Бешенова Е.П., Куприхина Е.В., Кузина М.В., Сафонова Н.Н., Переварюха М.А., Каблов Е.Н., Тригуб Т.С., Мекалина И.В., Сентюрин Е.Г., Богатов В.А.; заявители и патентообладатели: ФГУП «НИИ полимеров», ФГУП «ВИАМ». № 20050100519 200501113; заявл. 13.01.2005; опубл. 27.05.2006, Бюл. № 15. – 8 с.
- Usha V., Varma I.K., Bhayani G.G., Sinha T.J.M., Copolymers of methyl methacrylate and N-cyclohexyl maleimide: Preparation and properties [Текст]/ V. Usha et.al.// J. Angew. makromol. Chem. – 1994. – V.221, №1. – P. 1–9.