

А. И. КУРИЛЕНКО, В. П. ЯКИМЦОВ, Л. П. КРУЛЬ

**МОДИФИЦИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ АМОРФНОГО
ОРИЕНТИРОВАННОГО ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА МЕТОДАМИ
ПРИВИТОЙ И БЛОК-СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ**

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 30 IX 1971)

Подробно изучены химические аспекты проблемы модифицирования свойств ориентированных кристаллических полимерных материалов методами синтеза в них привитых и блок-сополимеров и установлено, что привитые сополимеры образуются в аморфных областях материалов, однако механизм влияния их на структуру и механические свойства материала неясен ^(1, 2). Моделировать эти процессы удобно в аморфных полимерных материалах, в которых ориентированные структуры не фиксированы кристаллитами, а потому более чувствительны к любым воздействиям; результаты изучения процессов привитой сополимеризации в них и влияния ее на структуру и свойства материалов легче анализировать. Однако в литературе нет сведений даже о попытках осуществления привитой сополимеризации в ориентированных аморфных материалах, вероятно, потому, что первая стадия процесса — сорбция мономера материалом — приводит к релаксации ориентированных структур. Анализом косвенных данных о свойствах привитых материалов обоснован механизм «сшивания» материалов структурами привитых цепей ⁽³⁾. Следовательно, можно подобрать условия, при которых соотношение скоростей синтеза привитого полимера (ПП) и сорбции мономеров обеспечивает эффективное сшивание ориентированных аморфных материалов ранее, чем в них накопится концентрация мономера, достаточная для пластификации. Реализация этого предположения могла бы явиться прямым доказательством правильности предположенного механизма сшивания и его универсальности и, кроме того, открыла бы возможность разработки способов повышения теплоустойчивости ориентированных аморфных материалов методами привитой сополимеризации.

В данной работе изучены процессы привитой и блок-сополимеризации полиакрилонитрила (ПАН) и поливинилиденхлорида (ПВДХ) в аморфных пленках атактического полиметилметакрилата (ПММА), ориентированных вытяжкой. Выбранные полимеры обладают комплексом свойств, необходимых для проверки изложенных предположений. Ориентированный ПММА имеет гетерогенную фибриллярную структуру ⁽⁴⁾ (как и кристаллические материалы) и легко растворим в АН и ВДХ. ПВДХ в процессе прививки кристаллизуется и хорошо воспроизводит ориентированные структуры материалов любой природы ⁽⁵⁾, ПАН — сшивается при нагреве, оба более тепло- и термостойки, чем ПММА, и нерастворимы в мономерях.

Прививку проводили из газовой фазы методом прямого генерирования свободных радикалов (γ -лучами Co^{60} , мощность дозы 150 рад/сек, $T=25^\circ\text{C}$) в образцах, помещенных в среду АН и ВДХ, и методом пост-полимеризации (образцы №№ 6, 7). Давление АН и ВДХ подбирали так, чтобы скорости синтеза были близкими. Структуру образцов изучали методами п.к. в поляризованном свете (R — величина дихроичного отношения для 536 см^{-1} — ПВДХ, 2248 см^{-1} — ПАН, 752 см^{-1} — ПММА), изометрического нагрева ⁽⁶⁾ и д.т.а. Количество ПАН и ПВДХ (ΔP) выражены в про-

центах от веса ПММА. Результаты исследований приведены в табл. 1 и на рис. 1 и 2.

Привитой ПММА сохраняет ориентированные структуры и обладает свойствами пространственных полимеров независимо от природы и условий синтеза привитого полимера, что видно из результатов изучения растворимости (при 20°) и термомеханических свойств.

В дихлорэтано (растворителе ПММА) образцы № 2 и № 4 расслаиваются (отделенные слои обозначены как образцы №№ 3 и 5), № 6 только

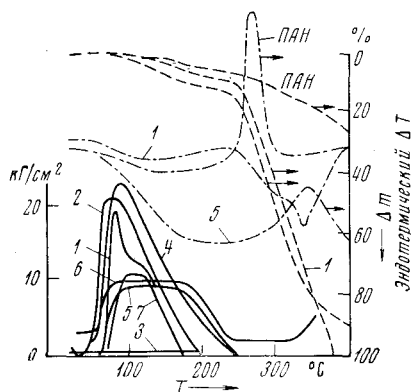


Рис. 1

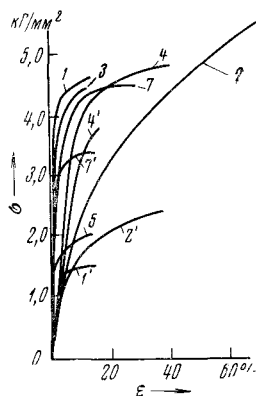


Рис. 2

Рис. 1. Тепло- и термостойкость привитых пленок. Цифры при кривых соответствуют номерам образцов в табл. 1. Диаграммы изометрического нагрева — сплошные линии, термогравиметрические кривые — штриховые (Δm — потери веса образца); термограммы — штрих-пунктирные линии

Рис. 2. Диаграммы растяжения образцов при 20°. 1, 2, 4, 7 — до прогрева, 1', 2', 4', 7' — после прогрева при 160°, 15 мин. Цифры при кривых соответствуют номерам образцов в табл. 1.

набухает, а из № 7 экстрагируется ~30% ПММА. В диметилформамиде (растворителе ПММА и ПАН) образцы №№ 2, 5 и 7 растворяются полностью, но после прогрева в течение 15 мин. при 160° ведут себя так же, как в дихлорэтано. При нагреве фиксированных по длине образцов в них проявляются и нарастают с увеличением температуры внутренние напряжения, обусловленные энтропийной упругостью размороженных ориентированных структур ПММА (?). Максимальные напряжения $\sigma_{\max}$ у исходного ПММА наблюдаются при $T_{\max} = 80^\circ$, дальнейший подъем температуры вызывает спад σ в результате релаксации структур и при 133° образец разрушается. У привитых образцов $\sigma_{\max}$ выше, чем у исходного и при $T > T_{\max}$ сохраняются σ_n на том же уровне до $T_p' = 150^\circ$ (образцы №№ 5, 6). Резкий спад σ_n происходит только при $T_p = 190-245^\circ$, причем образцы с ПАН сохраняют форму и малые σ , растущие при 350—400°.

Из результатов этих опытов однозначно следует, что привитой ПММА обладает структурой ориентированных пространственных полимеров, в которых сшивками служат структуры (блоки) ПАН и ПВДХ, химически связанные с макромолекулами ПММА и фиксирующие их до тех пор, пока блоки не размягчаются нагревом или растворителями. ПАН при нагреве химически сшивается, поэтому блоки ПАН не разрушаются.

Поскольку ПММА деструктурируется в поле γ -излучения (8) и его ориентированные структуры релаксируют при сорбции небольших количеств паров мономеров, это также свидетельствует о высокой эффективности процессов превращения растущих привитых цепей в блоки, фиксирующие макромолекулы ПММА, и подтверждает объемный характер процессов синтеза ПАН и ПВДХ даже в условиях жесткого диффузионного режима

Таблица 1
Структура и свойства привитых ориентированных пленок полиметилметакрилата

№	Образец				Термомеханические свойства							Механические свойства			
	d, μ	III	ΔP, %	R	T _H , °C	T _{max} , °C	T _p , °C	T _p ', °C	σ _{max} , кг/мм ²	ПММА*, σ _{max} , кг/мм ²	E _{сс} , кг/см ²	ε _p , %	ε _p , кг/мм ²	(σ _p) T/σ _p	(ε _p) T/ε _p
1	70	—	—	1,3	63	83	—	—	0,200	0,200	0	20	5,5	0,27	0,40
2	170	ПВДХ	28	1,4	59	80	—	—	0,252	0,297	—	70	8,8	0,40	0,57
3	20	ПВДХ	—	1,4	—	—	—	—	0	—	—	11	2,0	—	—
4	170	ПАН	18	1,04	64	90	—	—	0,235	0,278	—	35	5,6	1,4	1,4
5	30	ПАН	—	—	65	83	150	—	0,092	—	—	12,5	4,5	—	—
6	70	ПАН	75	1,06	63	83	155	—	0,135	0,238	0,45	—	—	—	—
7	80	ПАН	9	—	75	100	—	—	0,095	0,098	0,05	30 (40)	5,6 (0,035)	0,66	0,5

* ПММА — отношение σ_{max} к доле ПММА в привитом образце.

* σ_{max}

** Равновесный модуль при 180°.

*** $(\sigma_p) T$, $(\epsilon_p) T$ — разрывные прочность и удлинение после выдержки образцов при 160° 15 мин. В скобках результаты испытаний прочности при 160°.

осуществления его прямым методом. Основное ΔP образуется не в адсорбционном слое на наружной поверхности пленки, а в объеме. В образце создается градиент концентрации мономера, убывающий с поверхности вглубь. В начале процесса внутренние слои, еще не размягченные мономером, служат подложкой, сохраняющей размеры образца; в дальнейшем привитые структуры ПАН и ПВДХ армируют материал и предотвращают релаксацию ориентированных структур ПММА при нагреве и в растворителях. В данных условиях эффективно сшиваются слои толщиной 20—30 м, поэтому в образцах №№ 2 и 4 ($d = 170 \mu$) средние слои растворимы, и отделяются наружные привитые слои (образцы №№ 3, 5).

Слоистое строение образцов №№ 2, 4 отражает их д.и.н. (рис. 1), форма которых получена как бы наложением д.и.н. исходного образца и привитого по всему объему образца. Отделенные растворителем слои ПММА с ПАН (образец № 5) сохраняют ориентацию, а с ПВДХ (образец № 3) — нет. Более низкая эффективность ПВДХ, возможно, связана с образованием более крупных структур ПВДХ, т. е. с меньшей концентрацией блоков в образце при ΔP , соизмеримых с ПАН. Этим же можно объяснить способность ПВДХ образовывать ориентированные структуры ($R=1,4$) в процессе синтеза (у ПАН $R = 1,05$ в тех же условиях).

Прочность (σ_p^*) привитых образцов №№ 2, 4, 7 не ниже, чем исходных, хотя они содержат значительные количества ПАН и ПВДХ (ΔP) и разрывные удлинения (ϵ_p) их несколько выше. После прогрева (15 мин., 160°) привитые образцы в большей степени сохраняют σ_p^* и ϵ_p , чем исходный (особенно у привитого равномерно по объему образца, сохраняющего некоторую прочность даже при 160°). Это также подтверждает вывод об образовании в ПММА эффективных сшивок, повышающих теплостойкость материала.

При нагреве до 300—400° спитые ПАН образцы меняют химическую природу, что видно из результатов изучения (рис. 1) методом д.т.а.

ПММА деструктируется и образец, не меняя форму, превращается в полиеновый сшитый термостойкий материал, т. е. в принципе исходный образец ПММА является матрицей для прямого синтеза в нем полимерного материала другой структуры.

Таким образом, изучение свойств и структуры привитого ориентированного аморфного ПММА позволило доказать справедливость предложенного в ⁽³⁾ механизма сшивания полимеров блоками привитых цепей. Кроме того, установлена возможность эффективного сшивания ориентированных аморфных материалов привитыми полимерами, структуры которых могут выполнять функции кристаллитов, что открывает принципиально новые возможности модифицирования физико-химических и механических свойств ориентированных полимерных аморфных материалов синтезом в них «кристаллитов» привитых сополимеров нужной природы с оптимальными распределениями по размерам и по объему материалов.

Белорусский государственный университет
им. В. И. Ленина
Минск

Поступило
1 VII 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. Баттерд, Д. У. Трегер, Свойства привитых и блок-сополимеров, 1970,
² Г. А. Клейн, Л. Х. Осипова и др., Действие ядерных излучений и радиационная прививка на волокнах, М., 1968. ³ А. И. Куриленко, ДАН, **203**, № 5 (1972).
⁴ С. Н. Журков, В. А. Марихин и др., Высокомолек. соед., **4**, 282 (1962). ⁵ А. И. Куриленко, В. А. Темниковский, С. Л. Добрецов, Мех. полим., № 6, 963 (1967). ⁶ Н. Х. Файзи, А. Н. Куриленко, Высокомолек. соед., **Б13**, 246 (1971). ⁷ Л. А. Лайус, Е. В. Кувшинский, Мех. полим., № 2, 163 (1966).
⁸ А. Чарльзби, Ядерные излучения и полимеры, ИЛ, 1962.