

УДК 541.68-126

ХИМИЯ

А. И. КУРИЛЕНКО

О МЕХАНИЗМЕ МОДИФИЦИРОВАНИЯ МЕТОДАМИ ПРИВИТОЙ И БЛОК-СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ОРИЕНТИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ

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

В литературе ⁽¹⁻³⁾ относительно мало сведений о структуре и механических свойствах материалов (М), модифицированных синтезом в них привитых и блок-сополимеров (ПП), они противоречивы и, как правило, получены для М с заведомо неравномерным распределением ПП по сечению.

Таблица 1

Структура, механические и термомеханические свойства привитых пленок полиэтилена

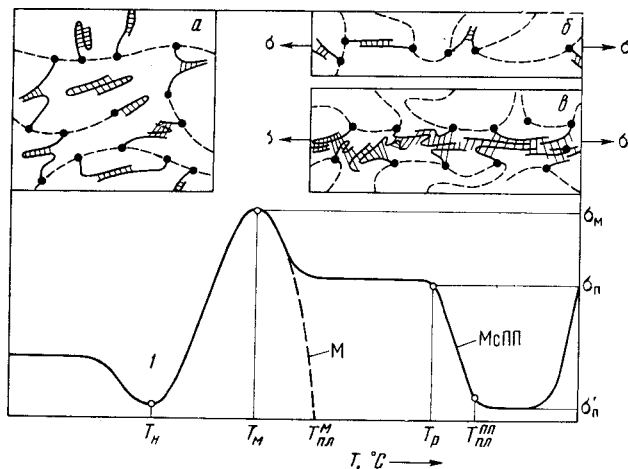
ПП	ΔP , %	$R_{ПЭ^б}$	$R_{ПП^б}$	$\Delta n \cdot 10^{2a}$	Термомеханические свойства					Механические свойства ^в		
					σ_M , кг/см ²	T_M , °C	$T_{ПЭ}$, °C	$\sigma_{ПЭ}$, кг/см ²	$T_{ПЭ}$, °C	Q_p , Г	ϵ_p , %	ϵ_p , кг/мм ²
—	—	$\frac{3,1}{1,0}$	—	$\frac{3,6}{0,6}$	44,2	75	110	—	—	165 35Г	80 770	9,85 10,4
ПАН	1,7	$\frac{2,8}{1,46}$	—	$\frac{3,3}{0,4}$	41,8 (42,4)	75	105	—	—	115 64	150 660	7,45 (7,55) 12,2 (12,4)
ПАН	11,9	$\frac{3,5}{1,8}$	$\frac{1,07}{1,38}$	$\frac{3,0}{0,65}$	39,0 (42,2)	76	105	4,0 (4,3)	—	115 68	120 240	7,4 (8,0) 6,6 (7,15)
ПАН	34,8	$\frac{3,0}{2,0}$	$\frac{1,2}{1,39}$	$\frac{3,0 (3,65)}{0,65 (0,8)}$	32,0 (39,0)	76	113	5,0 (6,1)	225	204 206Г	190 190Г	14,8 (18,0) 16,6 (20,2)Г
ПВДХ	2,3	$\frac{3,2}{1,1}$	—	$\frac{3,25}{0,3}$	31,6 (31,9)	74	112	—	—	—	—	—
ПВДХ	11,0	$\frac{2,5}{1,3}$	$\frac{3,5}{2,0}$	$\frac{2,9}{0,14}$	27,6 (28,6)	85	112	1,0 (1,1)	202	168 84	180 270	12,0 (12,4) 7,4 (7,7)
ПММА	27,5	2,3	1,0	$\frac{2,06 (2,5)}{0,37 (0,15)}$	27,6 (33,7)	75	97	2,4 (2,9)	180	175 59	95 210	6,6 (8,1) 6,0 (7,3)
ПММА	213,0	—	—	$\frac{0,96 (2,7)}{0,7 (0,2)}$	5,0 (13,9)	95	110	1,7 (4,7)	200	240 300	150 215	10,0 (27,8) 9,1 (25,2)

Примечания. В скобках приведены величины, отнесенные к доле ПЭ в сечении образца. Числа под чертой — результаты измерений свойств образца после прогрева: а) до 170° и последующего охлаждения в режиме снятия д.и.н.; б) при 200° 15 мин.; в) при 160° 15 мин.; г) при 130° 1,5 часа.

В работе сделана попытка выяснить принципы механизма, позволяющего осуществить систематический подход к проблеме модифицирования свойств материалов синтезом в них ПП. В табл. 1 сопоставлены результаты изучения методами и.-к. спектроскопии в поляризованном свете (R — величина дихроичного отношения), двулучепреломления (Δn) и изометрического нагрева структуры типичных образцов М, модифицированных синтезом в них полиакрилонитрила (ПАН), поливинилиденхлорида (ПВДХ) и полиметилметакрилата (ПММА). Действием γ -лучей в вакууме в ориентированных пленках ПЭ (30 м) создавали близкие концентрации

свободных радикалов ($\sim 10^{17}$ в 1 см^3), затем выдерживали их в парах мономеров до достижения заданного количества ПП, ΔP (выражено в процентах от веса ПЭ), что обеспечило образование только привитых цепей, равномерно и в близких концентрациях распределенных по сечению М⁽⁴⁾, и возможность выявления общих для всех систем признаков качественно одинакового изменения структуры М.

Рис. 1. Диаграмма изометрического нагрева образцов (I): а — типы блоков ПП в М; разновидности непрерывных сшитых структур: б — чередование М и ПП; в — вторичные армирующие структуры ПП. Штриховые линии — макромолекулы М, сплошные — цепи ПП



Характерным для ПЭ с ПП (табл. 1) является, во-первых, сохранение структуры и прочности при ΔP ПП, соизмеримых с весом ПЭ, а во-вторых, способность сохранять при нагреве выше $T_{пл}^{пэ}$ ориентированные структуры, т. е. проявление свойств пространственного полимера, хотя ПЭ химически не сшит. Модифицирование физико-химических свойств материалов химическими методами сводится к изменению их структуры, причем структура М влияет на процесс химических превращений⁽⁵⁾. Специфика процессов синтеза ПП в материалах заключается в стремлении цепей ПП объединиться в свои структуры и в зависимости структуры ПП и их микро-распределений по объему образцов от структуры М⁽⁶⁾. Эти фундаментальные положения позволяют без гипотез развить представления о механизме, объясняющем отмеченные эффекты и установленные ранее^(1-3, 7-14) зависимости свойств материалов от условий синтеза ПП и различных факторов.

Растущие цепи ПП образуют «блоки» различных типов (рис. 1а), способные фиксировать химически связанные с ними макромолекулы, подобно сшивкам или кристаллитам, когда разморожена сегментальная подвижность только основного полимера. В принципе вероятность образования блоков различных типов определяется длиной и распределением цепей ПП, которое задается распределением свободных радикалов в материале. Средние длины цепей ПП пропорциональны концентрации мономера. Материалы неоднородны структурно и по проницаемости, поэтому даже при кинетическом режиме синтеза ПП имеются градиенты ΔP в микрообластях материалов. Чем ниже плотность аморфных областей, тем быстрее и больше они сорбируют мономеры, т. е. тем выше и скорость синтеза ПП и ΔP . С ростом ΔP увеличивается вероятность образования вторичных структур ПП — агрегатов блоков (рис. 1б).

Неоднородность материалов и диффузионный характер процесса синтеза ПП в них в сочетании с особенностями процессов структурообразования ПП обеспечивают саморегулирование процессов модифицирования структуры материала синтезом ПП. Структуры ПП как бы прорастают с поверхности в глубь материала по наиболее «рыхлым» аморфным областям, фиксируя в первую очередь наименее устойчивые структуры и по-

степенно «сшивая» более плотные области, скорость проникновения мономера в которые тем ниже, чем они совершеннее (т. е. устойчивее). Таким образом, условия синтеза ПП и различия в надмолекулярных структурах материалов, обусловленные их предысторией и изменениями в процессе синтеза ПП, определяют распределение ПП по микрообластям образцов, и, в конечном счете, размеры и концентрации блоков разных типов материалов.

Справедливость предложенного механизма можно проверить, анализируя данные (табл. 1) о влиянии различных по природе ПП на свойства ПЭ при температурах от 20 до 400°. ПП, образующиеся в ориентированных структурах ПЭ, способны также ориентироваться. Естественно, R у кристаллизующегося ПВДХ больше, чем у ПАН, а у ПММА, растворимого в мономере, не образуется кинетически устойчивых структур ($R = 1$). С позиций механизма существенны не эти различия, а то, что $T_g^{ПП} > T_g^{ПЭ}$ и $T_p^{ПП} > T_{пл}^{ПЭ}$, поскольку структурные состояния ПЭ и ПП определяют функции блоков.

До $T_g^{ПЭ}$ ПП являются наполнителями. Замеченное в ⁽¹⁵⁾ резкое увеличение $T_g^{ПЭ}$ (на 15° при $\Delta P = 2\%$) независимо от ΔP и природы ПП обусловлено ограничением сегментальной подвижности в результате уменьшения свободного объема. Максимальные энтропийные внутренние напряжения σ_m , проявляющиеся при нагреве до $T_m^{ПЭ} < T_{пл}^{ПЭ}$ фиксированного по длине образца ПЭ, также слабо зависят от ΔP и природы ПП (табл. 1).

Выше $T_m^{ПЭ} = 75^\circ$ σ спадают, цепи ПЭ «проскальзывают», ориентированные структуры релаксируют (разрушаются) при $T_p = 97-113^\circ$. В образцах с ПП выше $T_{пл}^{ПЭ}$ функции кристаллитов (или сшивок) выполняют блоки, поэтому σ_n сохраняются до $T_p^{ПП}$ (180 ÷ 220°) и зависимости σ от T изображаются универсальной кривой (рис. 1). При $T_p^{ПП}$ ориентированные, как ПЭ, структуры ПВДХ релаксируют, как и у ПЭ (R падает вдвое), а у ПАН, наоборот, растет R до 1,4. ПАН при нагреве сшивается, σ сохраняются до 400°.

При охлаждении образцов с ПП ПЭ кристаллизуется с восстановлением ориентированных структур, причем остаточные Δn и R_n при малых ΔP (1,7% ПАН и 2,3% ПВДХ) и при больших (в 7—20 раз) близки (как при межструктурной пластификации ⁽¹⁶⁾). Рост ΔP обусловлен увеличением длин цепей, а не их числа, поэтому концентрация блоков не увеличивается пропорционально ΔP . ПЭ сохраняет ориентированные структуры и механические свойства даже при ΔP , соизмеримых с весом аморфных областей ПЭ. Так, при 34,8% ПАН разрывные нагрузки Q_p удлинение ϵ_p , прочность σ_p выше, чем у ПЭ. Это объяснимо с позиций кинетической теории прочности ⁽¹⁷⁾. Ориентированные материалы имеют фибриллярную структуру. Набор аморфных областей условно делят на меж- и внутрифибриллярные (обеспечивающие прочность). Не разрушая фибрилл, в последних могут образовываться лишь малые ΔP , а в первых — значительные ΔP , за счет раздвижения фибрилл (даже при 213% ПММА сохраняются основные свойства ПЭ). Рост ΔP объясним торможением ПП процессов механодеструкции ПЭ путем увеличения доли макромолекул в сечении, воспринимающих нагрузку, и обрыва цепных процессов их механодеструкции. Вклад каждого механизма зависит от природы полимеров и условий нагружения, что и определяет оптимальные ΔP .

Для каждого свойства M возможны свои оптимальные размеры, концентрации и распределения блоков. Изменения химической и физической структуры полимеров под действием нагрева ⁽⁹⁾, ⁽¹⁴⁾, радиации ⁽¹³⁾, сорбированных мономеров ^(8, 12), внешних электрических ⁽¹¹⁾ и механических ⁽⁸⁾ силовых полей обуславливает многообразие проявлений воздействия ПП на свойства материалов ⁽¹⁻³⁾. В интервале от $T_{пл}^{ПЭ}$ до $T_p^{ПП}$ механические нагрузки воспринимают сшитые структуры ПЭ (рис. 1) (они же обеспечивают восстановление исходных механических свойств M), доля которых в сечении растет с увеличением ΔP (табл. 1). На механические свой-

ства волокон полипропилена ПП оказывают такое же влияние (^{9, 11, 14}), как и на ПЭ.

Анализ экспериментальных данных показывает, что различные ПП, обладающие одним общим признаком ($T_g^{пл} > T_g^{пэ} T_p^{пп} > T_{пл}^{пэ}$), качественно одинаково влияют на молекулярную подвижность, теплостойкость и механические свойства ориентированного ПЭ, что подтверждает правильность предложенного механизма и возможность с его позиций осуществить систематический подход к проблеме модифицирования материалов синтезом в них ПП, независимо от природы полимеров (синтетических, искусственных и др.) и методом синтеза ПП.

Вероятно, высокая эффективность влияния привитых полимеров на структуру и механические свойства ПЭ (особенно расплавленного) и порошков наполнителей на свойства эластомеров имеют одинаковую природу. Сочетание наполнителя и сшивания полимеров воздействует на структуру и механические свойства эластомеров несравненно более сильно, чем только сшивание или только наполнение (¹⁸). По существу прививка полимерных мономеров в ориентированных пленках ПЭ может быть рассмотрена как своеобразный способ выращивания в них «частиц» наполнителя, химически связанных с макромолекулами ПЭ и способных, в частности, сшивать их.

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, ч. III. ³ Химические реакции полимеров, 1, 2, М., 1967. ⁴ А. И. Куриленко, В. И. Глухова, ДАН, 166, 901 (1966). ⁵ В. А. Каргин, В сборн. Прогресс полимерной химии, «Наука», 1969, стр. 7. ⁶ Н. А. Платэ, Докторская диссертация, М., 1966. ⁷ Н. А. Платэ, В. П. Шибает, Журн. Всесоюз. хим. общ. им. Д. И. Менделеева, 9, 637 (1964). ⁸ А. И. Куриленко, В. А. Темниковский, С. Л. Добрецов, Механика полимеров, № 6, 963 (1967). ⁹ Е. П. Данилов, А. И. Куриленко, Высокомолек. соед., А9, 2697 (1967). ¹⁰ А. И. Куриленко, Е. П. Данилов, В. А. Темниковский, Высокомолек. соед., 11, 2024 (1966). ¹¹ А. И. Куриленко, Е. П. Данилов, Высокомолек. соед., Б9, 654 (1967). ¹² В. А. Темниковский, А. И. Куриленко, С. Л. Добрецов, Механика полимеров, № 1, 167 (1967). ¹³ С. Л. Добрецов, А. И. Куриленко, В. А. Темниковский, Механика полимеров, № 6, 944 (1966). ¹⁴ Н. Х. Файзи, А. И. Куриленко, Высокомолек. соед., Б12, 216 (1971). ¹⁵ Е. П. Данилов, Кандидатская диссертация, М., 1970. ¹⁶ П. В. Козлов, Журн. Всесоюз. хим. общ. им. Д. И. Менделеева, 9, 660 (1964). ¹⁷ С. И. Журков, В. А. Закревский и др., ФТТ, 13, 2004 (1971). ¹⁸ Усиление эластомеров, под ред. Д. Крауса, М., 1968.