

УДК 678.01:539.26+541.68

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

А. И. КУРИЛЕНКО, Л. П. КРУЛЬ, В. И. ГЕРАСИМОВ,
В. Н. КАЛИНИН

О ПРИРОДЕ ЭФФЕКТА ПРЯМОГО СИНТЕЗА ОРИЕНТИРОВАННЫХ СТРУКТУР ПРИВИТОГО ПОЛИВИНИЛИДЕНХЛОРИДА В ОРИЕНТИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛАХ

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 20 VI 1972)

Специфика процессов привитой полимеризации в материалах обусловлена тем, что полимеризуются молекулы, находящиеся в сорбированном состоянии. Следовательно, структуры привитого полимера формируются под влиянием окружающих структур материала (матрицы) и в свою очередь могут изменять их, особенно при больших степенях прививки⁽¹⁾. В частности, винилиденхлорид обладает ярко выраженной способностью непосредственно в процессе привитой полимеризации образовывать кристаллические структуры поливинилиденхлорида (ПВДХ), ориентированного также, как полимер матрицы⁽²⁻⁶⁾. Это явление представляет принципиальный интерес, как пример прямого синтеза ориентированных полимерных структур.

Установлено, что прививка ПВДХ в полиэтилене (ПЭ) и в полиметилметакрилате (ПММА) повышает их теплостойкость, и высказаны различные предположения о связи между структурой и свойствами материалов с привитым ПВДХ. Согласно^(4, 5), ПВДХ образует дискретные структуры в объеме матрицы, выполняющие роль частиц активного наполнителя, усиливающего ее. В работе⁽²⁾ предположено, что ПВДХ создает собственный слой на наружной поверхности материала (служащей подложкой), обладающей структурой и механическими свойствами ориентированных пленок ПВДХ.

В настоящей работе сопоставлены результаты изучения структуры ориентированных пленок аморфного ПММА и кристаллического ПЭ с привитым ПВДХ с целью выяснения природы эффекта ориентации. Впервые изучена структура аморфной ориентированной привитой матрицы и использована методика снятия рентгенограмм непосредственно в процессе нагрева, для наблюдения за кинетикой изменений структур привитых материалов. Это позволило получить сведения о механизме эффекта.

Опыты проводили с пленками ПЭ низкого давления и атактического ПММА. Исходные молекулярные веса равны: $\sim 10^5$ для ПЭ и $3 \cdot 10^3$ для ПММА. Полимеры ориентировали вытяжкой при 95° . ПВДХ прививали методом облучения пленок γ -лучами в газообразном мономере при 20° ⁽³⁾. Как видно из данных табл. 1, привитые пленки ПЭ имеют увеличенные размеры не только по толщине, но и по ширине образца. На срезах при 160° , когда ПЭ расплавлен, видны в поляризованном свете двулучепреломляющие структуры, распределенные по всему сечению. Привитая пленка ПММА в дихлорэтане не растворяется, а разделяется на два слоя с суммарной толщиной 80 μ . Следовательно, прививка происходит в объеме пленок, которые являются матрицами, а не подложками для формирования структур ПВДХ.

Структуру пленок и влияние на нее термообработок изучали методом рентгенографии в больших и малых углах. Рентгенограммы снимали по

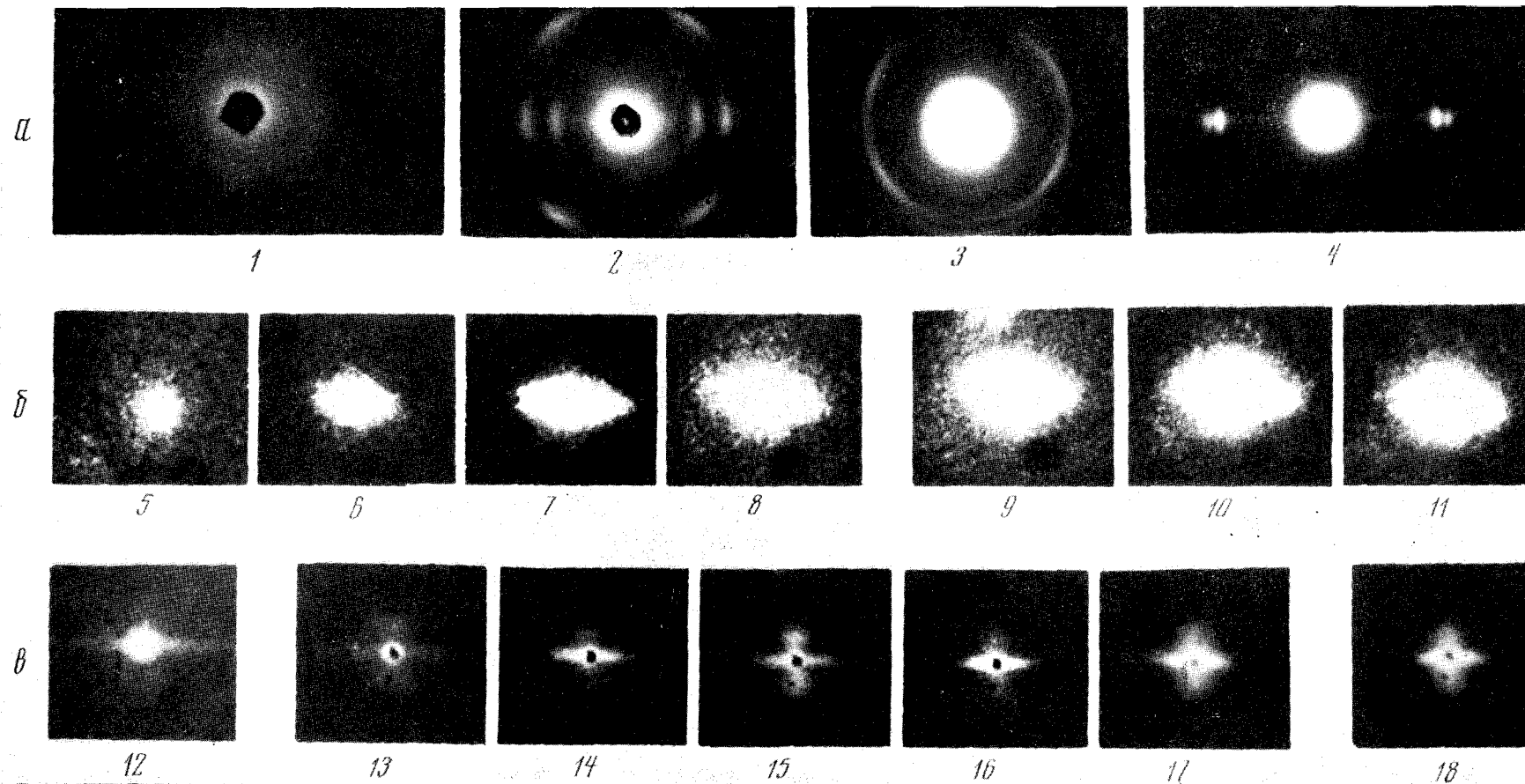


Рис. 1. Рентгенограммы привитых пленок (1, 5–11 — образец I; 2 — образец II; 3 — образец III; 4, 12–18 — образец IV). *a* — в больших углах, полученные по обычной методике при 20°, *б, в* — в малых углах, полученные по методике (7) при изометрическом нагреве до 20° (12), 95° (5–8), 110° (13), 120° (9, 14), 125° (15), 130° (16), 135° (17), 160° (10) и при 20° после нагрева до 160° (11, 18). Образцы выдерживали при заданной температуре 15 мин. (8, 9–11, 13–17), 10 мин. (7), 5 мин. (6), 1 мин. (5)

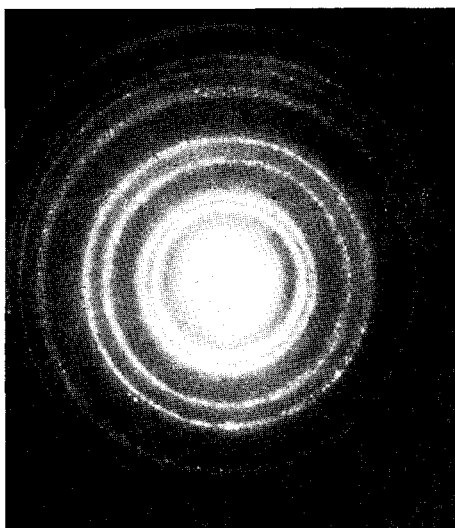


Рис. 1. Электронограмма частиц порошка ZrO_2 с 12,4 мол. % Y_2O_3 , обожженного в течение 1 часа при 200°



Рис. 2. Микроструктура шлифа ZrO_2 с 4,5 мол. % Y_2O_3 после обжига при 2000° в течение 45 мин. (680 $\times$)

Таблица 1

Характеристики привитых пленок

Образец			Прививка			Механические свойства		
№	d, μ	λ	$D, \text{Мрад}$	$\Delta P, \%$	$\Delta l \times \Delta h \times \Delta d$	$E_H, \text{кг/мм}^2$	λ	$\sigma_p^y, \text{кг/мм}^2$
I	110	5	3,0	30	$-10 \times 3 \times 5$	—	—	—
II	15	4	1,9	233	$0 \times 33 \times 50$	27 2	5,4—6,2 5,8—6,4	4,0 1,4
III	30	1(4)	1,9	67	$3 \times 23 \times 6$	30 2,5	6,3—7,3 2,2—2,4	6,2 0,6
IV	200	1(8)	3,0	17	$3 \times 2 \times 2$	—	—	—
V	30	1	—	0	—	12,5	8,1—9,5	5,3

Примечание. 1) I—ПММА, II—V—ПЭ; ΔP — количество ПВДХ в привитой пленке, в процентах от веса ПЭ или ПММА; λ — степень вытяжки, равная отношению конечных длин к начальным, в круглых скобках величины λ для пленок, вытянутых после прививки; $\Delta l, \Delta h, \Delta d$ — изменение длины, ширины и толщины образцов в результате прививки, в процентах от исходных величин. 2) Над чертой — 20°, под чертой — при 145°; величины начального модуля, E_H и прочности σ_p^y рассчитаны на начальное сечение, образец II растягивали поперек оси ориентации.

обычной методике, а также непосредственно в процессе нагрева и охлаждения образцов в свободном и в изометрическом состояниях (при временах экспозиции 0,5—1,5 мин.) (⁷, ⁸). Напряжения, возникающие в образце при изометрическом нагреве, измеряли по методике (⁵). Степень ориентации полимеров оценивали по величинам дихроичного отношения, R , и.к. спектров в поляризованном свете. Характерные результаты опытов приведены на рис. 1, 2.

На рентгенограммах под большими углами привитого ориентированного ПММА есть только аморфное гало, т. е. ПВДХ не образует кристаллических структур (рис. 1, I). По данным и.к. спектроскопии ПВДХ ориентирован крайне слабо, R равно лишь 1,05; 0,95; 1,2 для полос 650, 603, 531 см^{-1} соответственно, а ПММА сохраняет ориентацию (R для полосы 980 см^{-1} равно 1,7). Прогрев привитого ПММА в изотермическом и свободном состояниях до температуры 200°, превышающей температуры размягчения ПММА (130°) и ПВДХ (180—190°), не изменяет характера рентгенограмм, на которых во всех случаях есть только аморфные гало. На рентгенограммах под малыми углами при 20° видно лишь рассеяние фона.

Поскольку плотность ПВДХ почти вдвое больше плотности матрицы, это означает, что привитые структуры имеют высокую степень дисперсности. Но при нагреве до 95° у привитых пленок в отличие от контрольных возникает экваториальное рассеяние, размеры которого растут первые 15 мин. (рис. 1, 5—8). Повторные циклы охлаждения — прогрев до 160° не влияют на характер рентгенограмм (обратно превращаются из типа I0 в тип II). Стеклообразная матрица ПММА препятствует объединению термодинамически несовместимых с ней макромолекул ПВДХ, которое происходит при размягчении ПММА и приводит к созданию дискретных теплоустойчивых привитых структур, вытянутых вдоль оси ориентации матрицы. Вероятно, постепенное уменьшение размеров этих образований — результат уплотнения «заготовок» привитых структур в областях ПММА с пониженной плотностью (ориентированный ПММА имеет фибриллоподобную структуру (⁹)), а рост размеров рассеивающих структур при охлаждении вызван уплотнением слоев ПММА, прилегающих к привитым структурам.

Рассмотрим результаты изучения надмолекулярных структур привитых пленок ПЭ и изменений их при нагреве (рис. 1, 2). На рентгенограммах под большими углами образца II, вытянутого, как и ПММА, в 4 раза до прививки, есть четкие рефлексы с-текстуры кристаллитов ПЭ, свиде-

тельствующие о сохранении его ориентированной структуры, и рефлексы, соответствующие ориентированной кристаллической структуре ПВДХ. Образец III, полученный прививкой ПВДХ в экструдированной пленке, имеет на рентгенограммах только дуги *a*-текстуры кристаллитов ПЭ и ПВДХ. Вытяжка его в 4 раза привела к появлению точечных рефлексов *c*-текстуры ПЭ и ПВДХ. После прогрева при 160° всех образцов в изометрическом состоянии рефлексы стали более отчетливыми. Прогрев образца в свободном состоянии привел к превращению *c*-текстуры кристаллитов в *a*-текстуру. Следовательно, непосредственно в процессе привитой полимеризации в кристаллической матрице образуются кристаллические структуры ПВДХ, которые ориентированы так же, как кристаллиты матрицы, и способны воспроизводить ее структуру при различных обработках привитых пленок. Степень ориентации ПВДХ определяется степенью ориентации ПЭ при любой последовательности стадий прививки и вытяжки.

Таким образом, привитые пленки ПЭ и ПММА имеют гетерогенную структуру — дискретные привитые структуры распределены по объему матрицы. Но в одинаково ориентированных и привитых пленках ПЭ и ПММА образуются совершенно различные надмолекулярные структуры ПВДХ: кристаллические и ориентированные в ПЭ, аморфные и изотропные в ПММА. Это не связано прямо с соответствием геометрических параметров звеньев полимеров, поскольку ПВДХ даст отчетливый эффект ориентации в кристаллических матрицах различной природы (в ПЭ, полипропилене, поликапроамиде, полиэтилентерефталате, целлюлозе (²⁻⁶)), а у некристаллизующихся полимеров в любых матрицах он выражен крайне слабо.

Изложенные выше экспериментальные данные позволяют предположить, что эффекты ориентации и кристаллизации ПВДХ в процессе прививки взаимосвязаны и обусловлены проявлением эпитаксии: привитые цепи ПВДХ, растущие на границах кристаллических и аморфных областей матрицы в непосредственном контакте с микрокристаллическими структурами ПЭ, также ориентируются и кристаллизуются, воспроизводя характер ее надмолекулярных структур, и сами превращаются в микроматрицы. Увеличение размеров образца по мере роста содержания в нем ПВДХ и сохранение *c*-текстуры кристаллитов ПЭ указывает на то, что привитые структуры концентрируются в основном в межфибриллярных областях, раздвигая фибриллы, и, возможно, создавая фибриллоподобные привитые структуры. Гетерогенная привитая полимеризация, как и полимеризация в среде осадителя, исключает возможность образования непрерывных по объему матрицы структур ПВДХ.

На рис. 16 приведены результаты изучения структуры привитого ПЭ при изометрическом нагреве — охлаждении образца IV, вытянутого в 8 раз после прививки 17% ПВДХ. Выше 120° на рентгенограммах под большими углами появляются аморфные гало. С ростом температуры увеличивается интенсивность экваториальных рефлексов ПВДХ, которые сохраняются и в расплавленном ПЭ. При последующем охлаждении постепенно восстанавливается *c*-текстура кристаллитов ПЭ и появляются полудуги от разориентированного ПЭ. На малоугловых рентгенограммах при 20° у привитых пленок в отличие от контрольных, во-первых, имеется слабое экваториальное рассеяние, а, во-вторых, нет меридионального дискретного рассеяния. По мере нагрева образца меридиональные рефлексы появляются, причем их длина и расстояние между ними постепенно уменьшаются; одновременно экваториальное рассеяние становится более резко выраженным. При 125° отчетливо проявляются меридиональные рефлексы с большими расстояниями, чем при 20°. Этот характер рентгенограмм сохраняется до 160°, а также после охлаждения. Объяснить отмеченные особенности рентгенограмм можно тем, что в процессе формирования фибриллярной структуры ПЭ при вытяжке пленок привитые

структуры попадают не только в межфбриллярные области, но и в структуру фибрилл. Это приводит к уменьшению разности плотностей между кристаллическими и аморфными внутрифбриллярными структурами (исчезают меридиональные рефлексy), а также к созданию в межфбриллярных областях вытянутых вдоль оси ориентации привитых структур (экваториальное рассеяние повышенной плотности). По мере нагрева растет больший период ПЭ, а при плавлении ПЭ плотность кристаллических областей становится ниже плотности привитых аморфных областей, что и отражают рентгенограммы. В расплавленном ПЭ фибриллоподобные теплостойкие привитые структуры сохраняются. Они в значительной мере предотвращают релаксацию ориентированных структур ПЭ и фиксируют их положение, хотя объемная доля ПВДХ в пленке менее 0,1. В контакте с ними при охлаждении большая часть ПЭ кристаллизуется с восстановлением фибриллярной структуры. Сформировавшиеся при плавлении ПЭ привитые структуры сохраняются и после его кристаллизации.

Выявленная тесная связь структур основного и привитого полимеров обеспечивает повышенную прочность и теплостойкость привитых пленок. Как видно из данных, приведенных в табл. 1 и на рис. 2, при 20° привитой ПЭ сохраняет способность к ориентационной вытяжке, но имеет более высокий модуль упругости и большую прочность (т. е. усилен привитыми структурами). Внутренние напряжения при изометрическом нагреве привитых ориентированных пленок не исчезают вблизи температуры размягчения основного полимера (110–130°), а сохраняются до температуры размягчения ПВДХ (180–190°) на высоком уровне. Повышенная теплостойкость привитого ПЭ проявляется в сохранении заметной прочности при 145°, когда ПЭ находится в вязкотекучем состоянии. Следует отметить, что введение порошка ПВДХ в полимеры не приводит к улучшению их свойств, а получение ориентированных пленок из ПВДХ затруднительно, поскольку он не имеет хороших растворителей и разлагается до плавления.

Таким образом, в процессе привитой полимеризации в матрице образуются химически связанные с нею кристаллические структуры ПВДХ высокой степени дисперсности, которые функционируют как кристаллиты ПЭ, но отличаются повышенной теплостойкостью. Созданная способом прививки коллоидная система обладает качественно новыми физико-химическими свойствами.

Белорусский государственный университет
им. В. И. Ленина
Минск

Поступило
20 VI 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. А. Платэ, В. И. Шибанов, Журн. Всесоюз. хим. общ. им. Д. И. Менделеева, № 6, 638 (1964).
- ² А. В. Власов, Л. Г. Токарева, Д. Я. Цванкин и др., ДАН 161, 857 (1965).
- ³ Н. Х. Файзи, А. И. Куриленко, Высокомолек. соед., Б13, № 3, 216 (1971).
- ⁴ А. И. Куриленко, Л. П. Круль, В. П. Якимцов, там же, Б14, 243 (1972).
- ⁵ А. И. Куриленко, В. П. Якимцов, Л. П. Круль, ДАН, 204, 412 (1972).
- ⁶ Р. М. Лившиц, З. А. Роговин, В сборн. Прогресс полимерной химии, М., 1968, стр. 158.
- ⁷ М. М. Бутслов, Я. В. Генин и др., Приборы и техн. эксл., № 2 (1972).
- ⁸ Новейшие методы исследования полимеров, под ред. Б. Кн, гл. 6, М., 1966.
- ⁹ С. Н. Журков, В. А. Марихин и др., Высокомолек. соед., 4, 282 (1962).

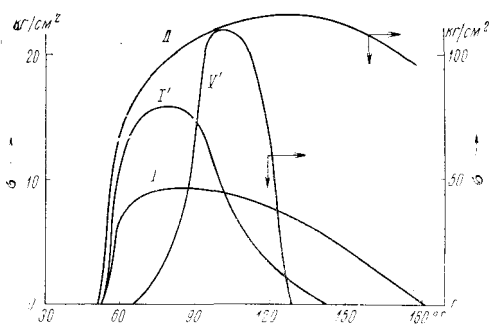


Рис. 2. Диаграммы изотермического нагрева привитых пленок (I' — ПММА, $\lambda = 5$; V' — образец V, вытянутый в 4 раза). Номера образцов соответствуют номерам кривых