

А. И. КУРИЛЕНКО, В. Н. КАЛИНИН

**МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОРИЕНТИРОВАННЫХ  
ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ МЕТОДОМ  
ПРИВИТОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ**

(Представлено академиком И. В. Петряновым-Соколовым 1 III 1974)

Влияние привитых полимеров на механические свойства ориентированных волокон и пленок изучено недостаточно, нет общепринятой теории зависимостей прочностных и деформационных свойств привитых материалов от различных факторов (<sup>1-4</sup>). В данной работе показана возможность систематического подхода к этой проблеме. Для количественной обработки и анализа результатов измерений прочности привитых материалов использована модель привитого материала, обоснованная экспериментально в (<sup>2-8</sup>), согласно которой частицы микрофазы привитого полимера (включающие в себя цепи матрицы) так же, как и надмолекулярные структуры основного полимера, являются многофункциональными «узлами» непрерывной по образцу материала «сетки» проходных макромолекул. Свойства сетки обуславливают механические свойства материала. Принимается, что узлы являются слабыми местами сетки.

Связь между основными параметрами привитого ориентированного материала для этой модели выражается двумя уравнениями, которые аддитивно суммируют вклады основного (индекс 1) и привитого (индекс 2) полимеров в измеренные на опыте величины прочности  $\sigma$  и кратности вытяжки  $\lambda$  образца, содержащего  $\varphi$  объемных долей привитого полимера

$$\sigma = K_1 \lambda_1 (1 - \varphi) + K_2 \lambda_2 \varphi \quad (1)$$

$$\lambda = \lambda_1 (1 - \varphi) + \lambda_2 \varphi, \quad (2)$$

где  $K$  — прочность изотропного полимера. По (<sup>9, 10</sup>)  $\sigma = K\lambda$ , если вытяжка проводится в условиях, при которых молекулярная ориентация полимера пропорциональна величине  $\lambda$ . В случае прививки в изотропном материале и последующей вытяжки подстановка  $\lambda_1$  из (2) в (1) дает уравнение

$$\sigma_{\varphi\lambda} = K_1 \lambda + \varphi \lambda_2 (K_2 - K_1), \quad (3)$$

или в расчете на начальное сечение образца ( $\lambda = 1$ )

$$\sigma_{\varphi} = \sigma_{\varphi\lambda} (1 - \varphi)^{-1} = K_1 + K_2 V, \quad (4)$$

где  $V = \varphi (1 - \varphi)^{-1}$  — отношение объема привитого полимера к объему основного полимера в образце. В случае прививки в ориентированном материале в условиях, при которых не релаксируют его структуры,  $\lambda_1 = \lambda$ , а  $\lambda_2$  обычно близка к 1 (<sup>1-4</sup>), поэтому уравнение (1) имеет вид

$$\sigma_{\lambda\varphi} = K_1 \lambda + \varphi (K_2 - K_1 \lambda). \quad (5)$$

Опыты проводили с промышленными волокнами капрона фильерной вытяжки диаметром 18 мкм и с экструдированными пленками ПЭ толщиной 60 мкм. Образцы вытягивали методом локального нагрева (<sup>9</sup>). Ориентацию полимеров оценивали методом поляризационной и.-к. спектроскопии ( $R$  — величина дихроичного отношения полос поглощения  $725 \text{ см}^{-1}$

ПЭ и 2248 см<sup>-1</sup> ПАН) и двулучепреломления  $\Delta n$ . Диаграммы растяжения моноволокон снимали по методике (2), прочность при -196° измеряли по методике (9) ошибка менее 10%. Привитую полимеризацию инициировали  $\gamma$ -лучами  $CO^{60}$  из смеси АН с растворителем при 20°, что обеспечивало равномерное распределение по сечению образцов привитого ПАН (2, 3). Молекулярный вес привитого ПАН в образцах с  $V=0,24$  и 2,80 равен  $1,5 \cdot 10^4$  и  $2,5 \cdot 10^4$ .

На рис. 1-3 и в табл. 1 и 2 приве-

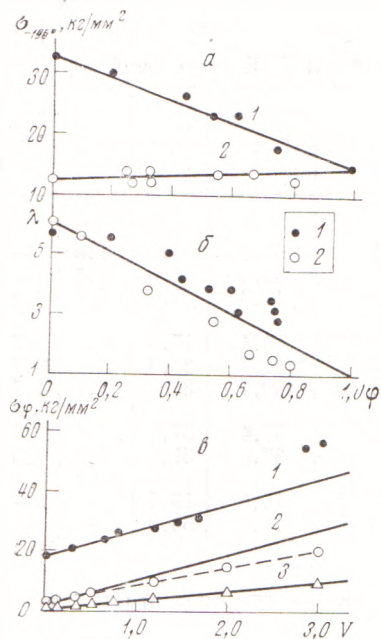


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость прочности (а, в) и разрывного удлинения (б) материалов от содержания привитого полиакрилонитрила. Прямые рассчитаны по уравнениям: а - (1), б - (2), в - (4). 1 - капроновые волокна, 2, 3 - пленки ПЭ; измерения при температуре -196° (а), 20° (б; в, 1, 2) и 140° (в, 3)

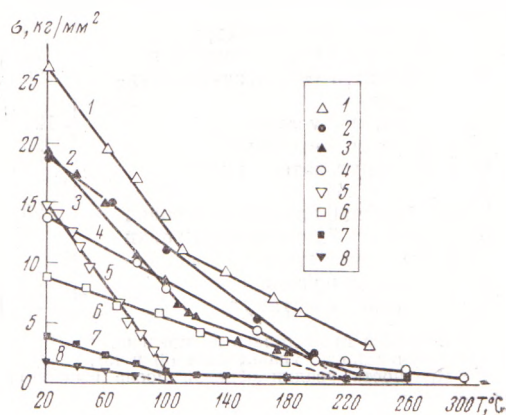


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость прочности материалов от температуры. Неориентированные образцы: волокна исходного (2) и привитого (4) капрона с  $\psi=0,74$  пленки ПАН (6) пленки исходного (8) и привитого ПЭ (7) с  $\psi=0,33$ . Вытянутые при 110° в 5 раз (5) и при 180° в 8 раз (1, 3) пленки исходного (5) и привитого (1, 3) ПЭ с  $\psi=0,39$  (1) и  $\psi=0,27$  (3)

дены характерные результаты измерений прочности привитых материалов при температурах от -196° до 300°, охватывающих все состояния полимеров. В опытах изменяли в широких диапазонах один из параметров, характеризующих привитые системы в рамках использованной модели:  $K_1$ ,  $K_2$ ,  $\phi$ ,  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$ . Повышение  $\sigma$  на ожидаемую величину, пропорциональную  $K_2$ , по (1) - (5) с ростом  $\phi$  при  $\lambda_2=1$  и предельной  $\lambda_1$  с ростом  $\lambda_2$  при постоянных  $\phi$  и  $\lambda_1$  свидетельствуют о том, что даже ПЭ имеет большие ресурсы прочности и разрушение «сетки» происходит по привитым структурам, выполняющим роль армирующих частиц. Такой же вывод следует из анализа результатов опытов, в которых путем изменений температуры и природы полимера матрицы варьировали в широких пределах соотношение между  $K_1$  и  $K_2$ : от  $K_1=0$  при  $K_2=3$  кг/мм<sup>2</sup> (ПЭ - ПАН, 140°) до  $K_2=14,6$  при  $K_1=32$  кг/мм<sup>2</sup> - предельной величины, достижимой для кристаллических полимеров (10). Величины  $K_2$ , полученные прямым измерением прочности пленок ПАН (нами и в (11)) и оцененные по зависимостям  $\sigma_\phi$  от  $V$  (рис. 1), совпадают с точностью до ошибки в измерениях  $\sigma$  при низких температурах, когда полимеры стеклообразны, а вблизи температуры размягчения полимеров  $\sigma$  и  $K_2$  ниже ожидаемых. Учитывая, что измерение прочности в этих опытах проводилось и изотропными образцами, изменявшими структуру в процессе нагружения, а также возможность включения основного полимера в состав привитых структур, совпадение величин  $K_2$  можно считать удовлетворительным. При нагреве до

300° интенсивно происходит циклизация и шивание ПАН, поэтому привитые материалы сохраняют некоторую прочность даже при 300–400°.

Зависимости прочности двух различных по природе привитых материалов от таких различных факторов, как содержание привитого полиме-

Таблица 1

Зависимость прочности (кг/мм<sup>2</sup>) пленок ПЭ с привитым ПАН от условий обработки

№ образца	Обработка *	T, °C	$\lambda$	$\sigma_{-196^\circ}$	$\sigma_{-196^\circ}^{**}$	$\sigma_{20^\circ}^y$	$\sigma_{20^\circ}^{**}$
1	Исходный ПЭ вытянут	20	4,4	57,0	57,0	1,5	—
2	Образец 1 переориентирован	20	9	60,0	56,0	1,5	—
3	Привит, V=0,64, затем вытянут	20	2,9	41,3	39,4	3,7	3,7
4	Образец 3 усажен	120	2,8***	13,4	15,0	3,7	3,7
5	Образец 4 вытянут	20	3,0	41,9	38,0	3,7	3,7
6	Вытянут, затем привит, V=0,44	20	3,8	39,0	38,0	1,7	1,7
7	Образец 6 переориентирован	20	8,5	57,4	57,5	2,4	2,0
8	Образец 7 переориентирован по оси вытяжки образца 6	20		32,3	31,6	2,8	3,0
9	Образец 6 усажен	120	3,2***	15,6	15,6	—	—
10	Образец 9 вытянут	20	3,6	51,6	53,0	—	—

\* Вытяжка проводилась до предела.

\*\* Рассчитано по уравнениям (3) и (5).

\*\*\* Кратность усадки образца после выдержки в свободном состоянии при 120° в течение 1,5 часа.

ра, последовательность процессов прививки и вытяжки, степени ориентации основного и привитого полимеров в интервале температур, охватывающем все состояния полимеров, удовлетворительно описываются уравнениями (1)–(5). Это показывает, что использованная модель правильно отражает основную особенность структуры привитого материала и дает

Таблица 2

Влияние температуры вытяжки на структуру и прочность привитых пленок ПЭ

V	Операция	T, °C	$\lambda$	$\lambda_y$	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	$\Delta n \cdot 10^2$	$\sigma_{20^\circ}^y$ , кг/мм <sup>2</sup>
1,36	Вытяжка	180	4,7	—	3,8	2,8	2,50	31,8
	Усадка	120	—	1,3	2,3	2,1	1,80	19,5
0,64	Вытяжка	180	7,9	—	3,6	2,4	3,20	27,6
	Усадка	120	—	1,45	2,2	1,7	2,30	20,4
1,20	Усадка *	120	—	5,5	1,0	1,0	0,26	4,8
	Вытяжка	85	3,0	—	3,2	1,4	—	35**
0	»	150	6,0	—	3,8	2,8	—	64**
	»	20	5,0	—	3,9	—	—	10
	Усадка	120	—	5,0	10	—	—	1,5

\* В среде диметилформамида.

\*\* Прочность при -196°.

возможность объяснить ряд практически важных эффектов и сформулировать требования к условиям модифицирования прививкой, обеспечивающим повышение их прочности.

Известно, что прививка резко увеличивает прочность каучуков и уменьшает прочность волокон (<sup>1</sup>), что принято объяснять разрушением оптимальных надмолекулярных структур волокон. Из приведенных выше данных видно, что прививка не разрушает структур волокон, ответственных за их прочность. Анализ уравнений (1)–(5) показывает, что решающее значение имеют последовательность процессов прививки и вытяжки и соотношения величин K<sub>1</sub> и K<sub>2</sub>,  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$ . Согласно (3) и (5),  $\sigma_{\text{фл}} - \sigma_{\lambda\text{ф}} = K_1(\lambda - \lambda_2)\phi$ . Действительно, как видно из табл. 1, прочность вытянутых

и затем привитых образцов после усадки и повторной вытяжки до той же  $\lambda$ , а также после переориентации, возрастает до величин прочности образцов привитых, а затем вытянутых. Согласно уравнению (5), прививка в вытянутом материале увеличивает его прочность только если  $K_2 > K_1 \lambda$ , что практически можно реализовать для каучуков, но не для промышленных волокон, имеющих предельно большие  $K$  и  $\lambda$ . Привитые структуры обычно аморфны и неориентированы, поэтому прочность привитых волокон ниже, чем исходных (рис. 2, 3).

Если вытяжку материалов проводить после прививки и в условиях, обеспечивающих ориентацию привитого полимера, то можно достичь большей прочности. В пределе, когда  $\lambda_2 = \lambda_1 = \lambda$  по (3),  $\sigma_{\text{пл}} = \lambda [K_1 + (K_2 - K_1) \Phi]$ . Как видно из табл. 2, привитые пленки вытянутые при  $180^\circ$ , когда ПАН тоже ориентируется, имеют повышенную прочность. Интересно, что вытянутые привитые

структуры предотвращают релаксацию ориентированного ПЭ при нагреве образцов в свободном состоянии выше  $T_{\text{пл}}^{\text{ПЭ}}$ .

Таким образом, прочность привитых ориентированных материалов аддитивно складывается из прочностей привитых структур и фибрилл матрицы. Проблема повышения прочности и теплостойкости материала методом прививки сводится к проблеме повышения прочности и теплостойкости привитых структур. Преимущества привитых структур по сравнению с фибриллами обусловлены тем, что можно менять не только их прочность путем ориентационной вытяжки, но и регулировать их теплостойкость и другие физико-химические свойства подбором привитых полимеров соответствующей природы и модифицированием привитых структур полимераналогичными превращениями, межмолекулярным сшиванием и прививкой.

Всесоюзный научно-исследовательский институт синтетического каучука им. С. В. Лебедева  
Ленинград

Поступило  
7 II 1974

Центральный научно-исследовательский институт механизации и электрификации сельского хозяйства нечерноземной зоны СССР  
Минск

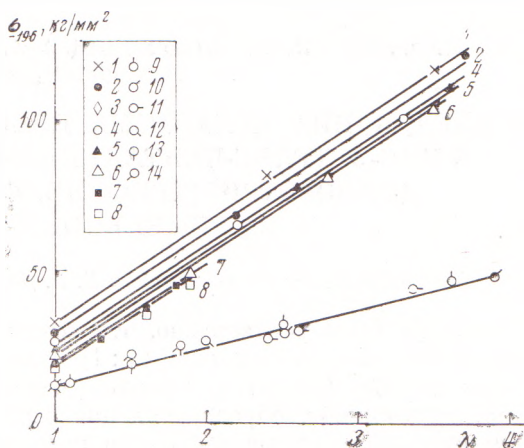


Рис. 3. Зависимость прочности при  $-196^\circ$  привитых материалов от кратности вытяжки волокон капрона (1-8) и пленок ПЭ (9-14). V: 1 - 0; 2 - 0,24, 3 - 0,65; 4 - 0,76; 5 - 1,09; 6 - 1,47; 7 - 2,8; 8 - 3,18; 9 - 0; 10 - 0,32; 11 - 0,49; 12 - 1,22; 13 - 2,02; 14 - 3,0

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Г. Батгерд, Д. У. Трегер, Свойства привитых и блоксополимеров, М., 1970; Г. Л. Клейн, Л. Х. Осипова и др., Действие ядерных излучений и радиационная прививка на волокнах, М., 1968. <sup>2</sup> А. И. Куриленко, Л. П. Круль, В. Н. Калинин, Высокомолек. соед., т. А15, 1942 (1973). <sup>3</sup> А. И. Куриленко, В. Н. Калинин и др., Высокомолек. соед., т. А16, 98 (1974). <sup>4</sup> А. И. Куриленко, Механика полимеров, № 6, 968 (1973). <sup>5</sup> А. И. Куриленко, Материалы симпозиума по макромолекулам, ИЮПАК, июль 1972, Хельсинки, препринт 1-91. <sup>6</sup> А. И. Куриленко, ДАН, т. 203, 1078 (1972). <sup>7</sup> А. И. Куриленко, Л. П. Круль, ДАН, т. 207, 401 (1972). <sup>8</sup> А. И. Куриленко, Л. П. Круль и др., ДАН, т. 209, 648 (1973). <sup>9</sup> С. Н. Журков, И. И. Повак и др., Высокомолек. соед., т. 7, 1203 (1965). <sup>10</sup> А. В. Савицкий, Б. Я. Левин, В. П. Демичева, Высокомолек. соед., т. А15, 1286 (1973). <sup>11</sup> И. Б. Клименко, А. Н. Савицкая, В. Ф. Андросов, Высокомолек. соед., т. В15, 547 (1973).