

**СВОЙСТВА СМЕСЕЙ АЦЕТИЛЦЕЛЛЮЗЫ
С ПОЛИМЕТИЛАКРИЛАТОМ И ПРОДУКТАМИ ИХ ПРИВИТОЙ
СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ**

***Н. И. Наймарк, И. С. Егорова, Г. А. Якуш,
В. Е. Ложкин, Г. С. Заспинок, Б. А. Фоменко***

В последнее время одним из распространенных способов модификации свойств полимеров стало применение двух- и многокомпонентных смесей [1–5]. В большинстве случаев химически разнородные полимеры оказываются несовместимыми, вследствие чего они образуют двух- или многофазные дисперсные системы. Особенности структуры таких систем, количественный состав и свойства компонентов обуславливают комплекс их физико-механических свойств. Присутствие привитого сополимера в системах может существенно изменять их структуру и свойства [6, 7].

Основные черты структурной организации и влияние ее на свойства многокомпонентной полимерной системы мы изучали на пленках из смеси ацетилцеллюзы (АЦ), полиметилакрилата (ПМА) и их привитого сополимера при изменении соотношения компонентов в системе.

Методическая часть

Изучаемые вещества представляли собой либо продукты привитой сополимеризации АЦ с ПМА, в которых контролировали содержание гомополиметилакрилата и привитого ПМА, либо механические смеси АЦ с ПМА.

Синтез привитых сополимеров АЦ с ПМА осуществляли методом радикальной полимеризации путем передачи цепи на введенную АЦ гетерогенным способом по методике [8].

Общее содержание ПМА определяли гидролизом 15%-ной H_2SO_4 , а гомополиметилакрилат определяли экстрагированием продукта привитой сополимеризации бензолом. Количество гомополиметилакрилата колебалось от 4 до 7%.

Использованная АЦ содержала 54% связанный уксусной кислоты и имела степень полимеризации 480–510.

Предварительно была проверена совместимость АЦ с ПМА с использованием методики расслоения в общем растворителе [9]. Было установлено, что 5%-ные растворы АЦ с ПМА расслаивались в течение суток, а продукт привитой сополимеризации не расслаивался в течение 6 месяцев.

Изучение физико-механических показателей проводили на пленках, изготовленных из 10%-ных растворов привитых сополимеров в смеси ацетон : спирт (6 : 1 по весу) или в смеси метиленхлорид : спирт (9 : 1), и на пленках, изготовленных из механических смесей полимеров АЦ и ПМА в этих же растворителях. В случае смесей 10%-ные растворы обоих полимеров готовили в одном и том же растворителе, смешивали, после чего отливали пленки.

Разрывные характеристики (прочность и удлинение) определяли на динамометре ZM-10, снабженном термокамерой. Образцы представляли собой полосы длиной 100, шириной 10 и толщиной 0,05–0,06 мм; скорость разрыва 25 мм/мин. Термомеханические кривые (ТМК) снимали на приборе [10] в режиме постоянного растягивающего напряжения $\sigma = 40 \text{ Г/мм}^2$ при скорости подъема температуры 2 град/мин. Температуру размягчения T_g определяли по точке пересечения касательных, проведенных к примерно прямолинейным участкам ТМК в стеклообразном состоянии и в зоне размягчения. Температуру хрупкости T_{xp} определяли на основе анализа кривых «нагрузка – удлинение», снятых при различных температурах. За T_{xp} принимали температуру, ниже которой на кривой растяжения исчезал второй, низкомолекулярный участок, соответствующий вынужденно-высокоэластическому механизму растяжения. Образцы для определения T_{xp} имели размеры 30 × 2 × 0,05 мм. Результаты всех измерений вычисляли как среднее значение из данных 10 испытаний.

Для электронно-микроскопических исследований структуры изготавливали ультратонкие срезы пленок, которые обрабатывали толуолом для вымывания фазы с преимущественным содержанием ПМА. Микрофотографии получены на электронном микроскопе «Elmi Д-2».

Результаты и их обсуждение

При анализе зависимости свойств пленок от соотношения АЦ : ПМА установлено, что природа рассмотренного растворителя не влияет на уровень физико-механических показателей пленок одного и того же состава, и при одном и том же содержании ПМА физико-химические свойства не зависят от того, присутствует ли он в системе в виде привитого продукта

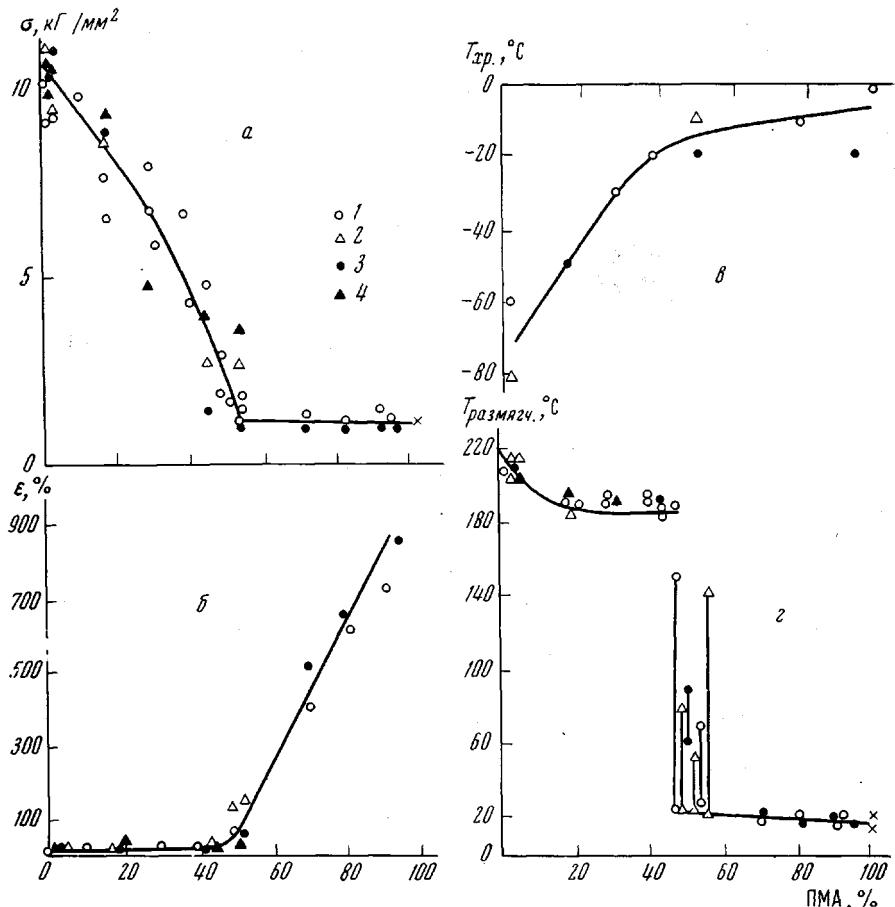


Рис. 1. Изменение предела прочности при разрыве (а), разрывного удлинения (б), температуры хрупкости (в) и температуры размягчения (г) с изменением содержания ПМА в системе АЦ—ПМА:

1, 3 — пленка из ацетоновых растворов, 2, 4 — пленка из метиленхлоридных растворов;
1, 2 — сополимер, 3, 4 — механическая смесь

или только в виде компонента смеси (рис. 1). На основании последнего факта можно заключить, что прививка ПМА на АЦ не приводит к улучшению совместимости компонентов настолько, чтобы это сказалось на уровне показателей.

С изменением соотношения ПМА : АЦ можно выявить следующие закономерности.

а. С увеличением содержания ПМА от 0 до 50% прочность образцов почти линейно уменьшается от значения, типичного для АЦ и равного 10–12 до 1–2 кГ/мм². При содержании ПМА больше 50% прочность образцов одинакова и составляет 1,0–1,5 кГ/мм² (рис. 1, а).

б. При содержании ПМА 0–40% удлинение при разрыве имеет величину 10–20%, а при более высоких концентрациях ПМА — резко возрастает, достигая 900%, у образцов, содержащих 90–100% ПМА (рис. 1, б).

в. Температура хрупкости с ростом содержания ПМА возрастает от -70 до -20° при содержании ПМА 40%. При дальнейшем возрастании его содержания T_{xp} остается примерно на постоянном уровне -10 — -20° (рис. 1, в).

Такой характер зависимости свойств от состава становится понятным после электронно-микроскопических исследований, которые показали, что все образцы независимо от соотношения компонентов и присутствия привитого сополимера, имеют грубодисперсную двухфазную структуру

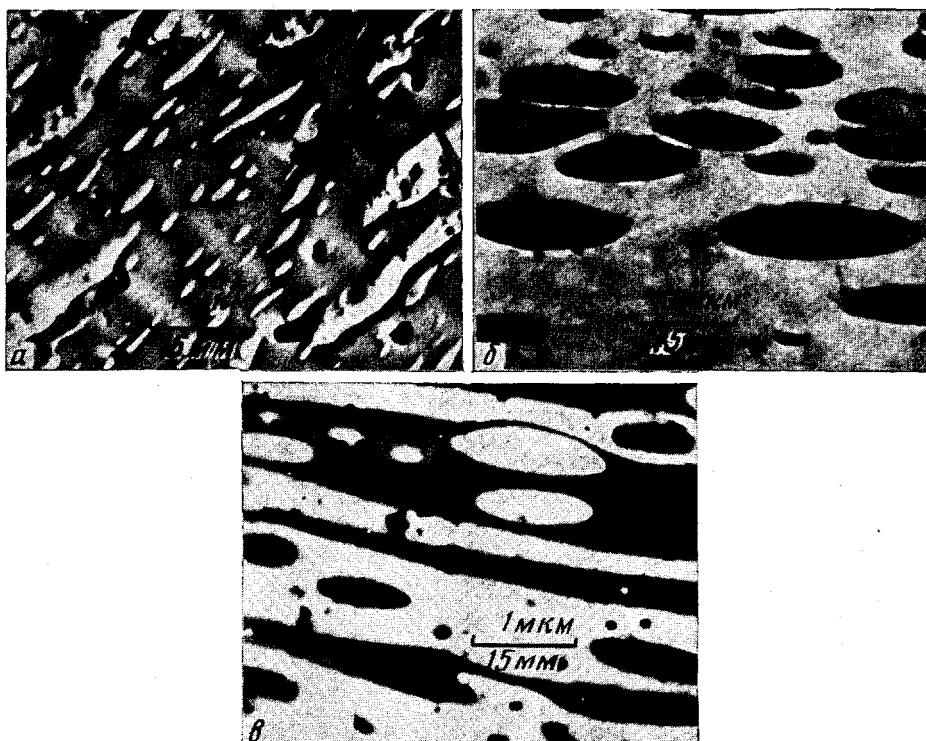


Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки смесей АЦ с продуктами привитой сополимеризации АЦ + ПМА. Содержание ПМА в системе 17 (а), 81 (б) и 45% (в). Срез — перпендикулярно плоскости пленки. На всех рисунках АЦ — фаза более темная

(рис. 2). Если содержание АЦ составляет 60% и более, фаза с преи-
мущественным содержанием АЦ (условно АЦ-фаза) образует связную мат-
рицу, в которой диспергированы включения второй фазы, содержащей в
основном ПМА (условно ПМА-фаза) (рис. 2, а). При содержании АЦ
менее 40% связную матрицу образует ПМА-фаза, дисперсная фаза содер-
жит преимущественно АЦ (рис. 2, б). В образцах, где соотношение
АЦ : ПМА близко к 1 : 1, ни один из компонентов двухфазной системы не
образует связной матрицы (рис. 2, в). Электронно-микроскопические дан-
ные подтверждаются термомеханическими исследованиями (рис. 1, г).
В диапазоне концентрации 0—40% ПМА T_p понижается от 210 до 190°.
Переход этот соответствует размягчению АЦ-фазы. Некоторое смещение
 T_p АЦ в сторону более низких температур с ростом содержания ПМА в
области его малых концентраций может быть обусловлено слабой пласти-
фикацией АЦ. Переход в области температур 190—210° — единственный;
размягчение ПМА-фазы (около 20°) на ТМК не прослеживается, так как
она дисперсно распределена в матрице, состоящей из АЦ-фазы. В диапа-
зоне содержания ПМА 40—60% на ТМК наблюдается два перехода: низ-

котемпературный, соответствующий размягчению ПМА-фазы (около 20°), и высокотемпературный, который проявляется в широком интервале температур (50–150°). Было показано, что верхний переход представляет собой размягчение АЦ-фазы. Для этой цели снимали ТМК образцов с содержанием компонентов 1:1 при различных напряжениях в режиме пронетрации (рис. 3, а). Видно, что положение низкотемпературного перехода не изменяется (около 30°) в отличие от высокотемпературного перехода, положение которого существенно зависит от приложенного напряжения. Экстраполированное на нулевое напряжение значение температуры второго перехода равно 210°, что соответствует температуре стеклования T_c АЦ-компонента (рис. 3, б). В области высоких концентраций ПМА (больше 60%) наблюдается единственный переход (20–30°), соответствующий размягчению ПМА. По причине того, что АЦ-компонент содержится в образце в виде дисперсной структуры (рис. 2, в), образец при температурах выше T_c ПМА расплывается, и переход, связанный с размягчением АЦ, проследить нельзя.

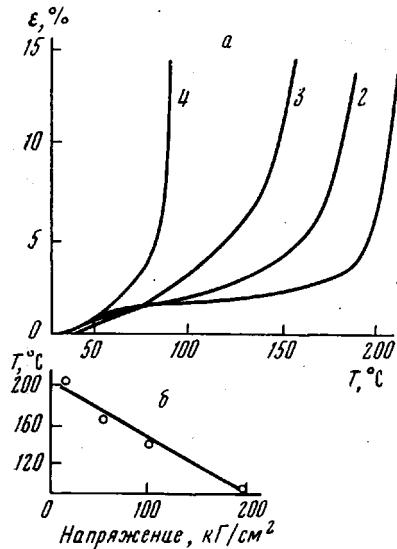


Рис. 3. Термомеханические кривые смеси АЦ + ПМА (соотношение компонентов 1:1) при разных напряжениях (а) и экстраполяционная кривая температур размягчения на нулевое напряжение (б)

Напряжение, kG/cm^2 : 10 (1); 50 (2); 100 (3); 200 (4)

Проанализируем зависимость между соотношением компонентов, структурой и свойствами системы. Непрерывное понижение прочности при увеличении содержания ПМА до 40–50% обусловлено тем, что дисперсный ПМА-компонент, модуль растяжения которого при комнатной темпе-

режиме несовместимость обоих компонентов (не преодолеваемая даже пришивкой ПМА на АЦ) обуславливает структуру и характер свойств этой системы. Отличительной ее особенностью является своеобразная «симметричность» свойств по отношению к содержанию компонентов, связанная с тем, что при соотношении ПМА и АЦ, близком к 1:1, компоненты меняются ролями: матричный становится дисперсным и наоборот.

Взаимосвязь физико-механических показателей композиций АЦ — ПМА

Показатель	АЦ > ПМА	АЦ < ПМА
σ_p	$\sigma_p \text{ АЦ} \geq \sigma_p \text{ ПМА}$	$\sigma_p = \sigma_p \text{ ПМА}$
ε_p	$\varepsilon_p = \varepsilon_p \text{ АЦ}$	$\varepsilon_p \text{ АЦ} \leq \varepsilon_p \leq \varepsilon_p \text{ ПМА}$
T_{xp}	$T_{xp} \text{ АЦ} < T_{xp} < T_{xp} \text{ ПМА}$	$T_{xp} = T_{xp} \text{ ПМА}$

ратуре много ниже, чем у АЦ, практически не берет на себя нагрузки пропорционально его содержанию в образце. Уменьшение содержания материала матрицы в образце влечет за собой уменьшение сопротивления разрыву, рассчитываемому на полное сечение образца. Отсутствие зависимости разрывного удлинения от содержания ПМА в этой области концентраций также является следствием сплошности АЦ-матрицы. Когда содержание ПМА превышает 50%, система представляет собой эластомерную матрицу с жестким наполнителем. В этом случае по мере уменьшения количества

АЦ разрывное удлинение системы возрастает из-за увеличения однородности матрицы. Наполнитель не оказывает влияния на прочность образцов, по-видимому, из-за недостаточной адгезии его к поверхности полимера-матрицы.

$T_{\text{тр}}$ образцов, где матрицей служит ПМА-фаза, естественно, близка к $T_{\text{тр}}$ чистого ПМА (около 0°). Образцы с содержанием АЦ-фазы выше 60% при температурах ниже 0° представляют собой систему, состоящую из стеклообразной АЦ-матрицы и хрупкого, практически недеформируемого наполнителя. С уменьшением содержания наполнителя относительная деформация матрицы увеличивается, что проявляется в понижении $T_{\text{тр}}$ такой композиции.

Итак, свойства системы, представляющей собой при комнатной температуре композицию стеклообразной АЦ- и ПМА-фазы, находящейся в высокоэластическом состоянии (причем $T_{\text{тр}} \text{ АЦ} < T_{\text{тр}} \text{ ПМА}$), достаточно просто связаны со свойствами ее компонентов (таблица).

Не исключено, что структура и свойства изученной системы окажутся существенно иными, если прививку проводить в гомогенных условиях.

Владимирский научно-исследовательский
институт синтетических смол

Поступила в редакцию
5 I 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Алексеенко, И. У. Мишустина, Колloidн. ж., 18, 257, 1956.
2. А. Н. Каменский, В. Ф. Мальцев, Н. М. Фодиман, С. С. Воюцкий, Высокомолек. соед., Б12, 574, 1970.
3. Ю. Г. Овanesов, В. Н. Кулезнев, С. С. Воюцкий, Высокомолек. соед., Б12, 691, 1970.
4. M. Matsuo, C. Nozaki, J. Jio, Polymer Engng and Sci., 9, 197, 1969.
5. M. Matsuo, A. Ueda, J. Kondo, Polymer Engng and Sci., 10, 253, 1970.
6. М. П. Зверев, Р. А. Бычков, Т. Ф. Костица, В. С. Клименков, Химич. волокна, 1964, № 3, 15.
7. В. В. Юрьевич, А. А. Конкин, Высокомолек. соед., Б13, 685, 1971.
8. Ямamoto, Химия и технол. полимеров, 1984, № 4, 141.
9. A. Dobgy, F. Boyer-Kowenok, J. Polymer Sci., 2, 90, 1947.
10. Е. А. Фоменко, Н. И. Наймарк, Заводск. лаб., 34, 359, 1968.

УДК 541.64:536.4

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПИРОЛИЗА ПОЛИАКРИЛОВОЙ И ПОЛИМЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТ

В. З. Погорелко, Н. А. Карапникова, А. В. Рябов

Интерес к исследованию вакуумной деструкции поликислот определяется не только возможностью выяснения механизма разложения, кинетических и скоростных характеристик их пиролиза. Полимерные кислоты, особенно их первые представители — полиакриловая (ПАК) и полиметакриловая (ПМАК) — могут быть рассмотрены как макромолекулярные модели, позволяющие проследить судьбу активной функциональной группы (в данном случае карбоксильной), связанный с углеводородной цепочкой. Ряд авторов считают ее наиболее уязвимым и менее стойким к пиролизу фрагментом в полимерных и сополимерных цепях [1, 2].

В данной работе поставлена задача детально исследовать механизм вакуумной деструкции указанных поликислот в широком температурном интервале с целью выявления основных направлений их пиролиза, детализировать соотношение отдельных стадий деструкции в изученном температурном интервале.