

УДК 541.64:536.4

**ВЛИЯНИЕ ПРИВИТОГО ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА
НА ТЕПЛОСТОЙКОСТЬ ПЛЕНОК ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА**

A. A. Шункевич, A. И. Куриленко

Ориентированные пленки полиметилметакрилата и полибутилметакрилата модифицировали привитой полимеризацией акрилонитрила (АН) в условиях, обеспечивающих сохранение ориентированных структур матриц при равномерном распределении ПАН по сечению пленок. Даже при малых содержаниях ПАН матрицы обладают физико-химическими свойствами пространственных полимеров, хотя не считы химически. Частицы микрофазы ПАН функционируют как активные усилители.

Влиянию привитых сополимеров на структуру и свойства аморфных полимерных материалов посвящено ограниченное число работ [1].

Ранее было установлено [2], что прививка существенных количеств полиакрилонитрила (ПАН) повышает устойчивость структур ориентированного ПММА к действию растворителей и к нагреванию. В данной работе изучали возможность модификации структуры и свойств ПММА и полибутилметакрилата (ПБМА) прививкой малых количеств ПАН.

Молекулярный вес ПММА $3 \cdot 10^5$. Пленки формовали из растворов ПММА и ПБМА в ацетоне на целлофановой подложке и выдерживали до постоянного веса при 20° , затем прогревали при 60° .

Полимеры ориентировали вытяжкой пленок при 90 – 120° . Степень вытяжки λ варьировали от 2 до 5 и проверяли по степени усадки λ' свободных образцов при 160° (последующее повышение температуры не вызывало дополнительной усадки пленки). Для образцов, вытянутых при 90° , $\lambda' = \lambda$, а для вытянутых при 120° λ' меньше λ на 20 – 30% .

Привитую и блок-полимеризацию АН проводили методом прямого генерирования радикалов [2] с постоянной скоростью из насыщенных растворов АН в воде при 20° (равновесная концентрация АН 7%). В этих условиях ПММА равновесно сорбирует 2% АН. В каждую ампулу помещали образцы пленок разной толщины, заливали их водой, добавляли АН (избыток АН образовывал слой на поверхности воды), затем обезгаживали по обычной методике. Облучение начинали через 12 час. после вакуумирования ампул, по окончанию облучения ампулу сразу вскрывали. С поверхности пленок удаляли порошок гомополимера и сушили их при 60° до постоянного веса. Количества ПАН ΔP выражены в процентах от веса пленок. Характеристики образцов пленок приведены в таблице.

Для оценки растворимости образцы привитых пленок выдерживали в АН, ацетоне, ДХЭ и ДМФА 50 час. Дополнительная выдержка в течение 24 час. в ацетоне при 20° и 8 час. при температуре кипения не изменяла веса привитых образцов. Величины гель-фракций b выражены в процентах от веса образца.

Релаксационный модуль упругости рассчитывали по уравнению $E = \sigma(\lambda^2 - \lambda^{-1})^{-1}$. Измерения выполняли при 200° . Пленки отжигали при 200° , затем растягивали до $\lambda = 1,1$ – $1,5$. Через 10–15 мин. в фиксированном по длине образце устанавливались приблизительно постоянные напряжения. Прочность σ_p образцов с длиной рабочей части 10 мм измеряли при скорости растяжения 10^2 см/час. В таблице приведены средние величины E и σ_p из 10 измерений, ошибка менее 15%. Термомеханические кривые снимали при нагрузке $0,1$ кГ/см 2 и скорости нагревания 5 град/мин. Результаты экспериментов приведены в таблице и на рис. 1–3.

Характеристика образцов привитых пленок ПММА

Образец, №	Толщина, мкм	ΔP , %	δ , %	E , кГ/см ²	σ_p , кГ/см ² *****(20°)
1	250	3,0	21*****	1,2	—
2	250	5,6	—	1,1	—
3	250	17,0	74*****	2,1	(12)
4	75	5,0	—	—	—
5	75	9,5	35	—	310(24)
6	75	16,0	—	—	—
7*	40—60	7,0	—	—	—
8*	40—60	7,5	18	—	—
9**	40—60	12,7	—	0	—
9	40—60	14,2	—	5,3—17,2	—
10	35	5,5	—	—	—
11	40	8,3	—	—	—
12	40	5,8	23	—	430(24)
13	30	5,0	23	—	(53)
14	190	14,2	40	1,5	—
15***	400	25,0	—	1,8	—
16	40—230	—	0	0	610(0)
17****	50	5,0	64	—	320
18****	50	—	0	—	290(0)

* $\lambda=2-5$, ** Образец 9 привит повторно. *** Образец получен из раствора привитого ПММА в ДМФА. **** ПБМА. ***** Прогревание при 200° в течение 15 мин. не влияет на δ . ***** Значения в скобках — при 150°.

Количества ПАН в пленках ПММА практически не зависят от толщины пленок и пропорциональны длительности синтеза. Поскольку скорость инициирования прививки и концентрация АН в воде на протяжении всего процесса были постоянными, можно полагать, что величины ΔP пропорциональны концентрации цепей АН, средние размеры которых во всех образцах приблизительно одинаковы.

Привитые пленки, особенно ориентированные, являются мутными с неравномерным распределением степени мутности по площади пленки. Очевидно, ПАН несовместим с ПММА, привитые цепи образуют частицы микрофазы ПАН. Следовательно, усредненные величины ΔP не характеризуют реального распределения ПАН по объему пленок. Поскольку скорость полимеризации пропорциональна концентрации АН в пленке, микрораспределение ПАН в пленках определяется их структурой.

Прививка даже небольших количеств ПАН резко изменяет свойства ПММА и ПБМА. Как видно из таблицы и рис. 2, 3, привитые пленки проявляют свойства пространственных полимеров. В АН, в ацетоне и в ДХЭ, в которых хорошо растворяется ПММА, пленки сохраняют форму и не расслаиваются, что свидетельствует об объемном характере процесса прививки и о создании «спиральных» структур. Величина гель-фракции достигает 20% при $\Delta P=3\%$. Увеличение ΔP вызывает немонотонное нарастание гель-фракции при $\Delta P=17\%$, $\delta=75\%$. Прогревание при 160° не влияет на величину гель-фракции, следовательно, химического спшивания ПММА при этом не происходит.

ПММА легко растворяется в АН. Однако из насыщенного водного раствора АН при 20° ПММА равновесно сорбирует лишь 2% АН. В этих условиях ориентированные структуры ПММА не релаксируют. После длительной выдержки ориентированных образцов в реакционной среде и прививки ПАН степень ориентации ПММА не отличается от начальной. Ориентированные пленки после прививки также нерастворимы. Однако некоторые образцы пленок с малыми ΔP в растворителях постепенно расходятся, а при больших ΔP в ориентированных образцах гель-фракции ниже, чем в изотропных. Ориентированные пленки ПММА имеют гетерогенную фибрillярную структуру [4]. Вероятно в пленках при вытяжке образуются также микропустоты. ПАН образуется преимущественно

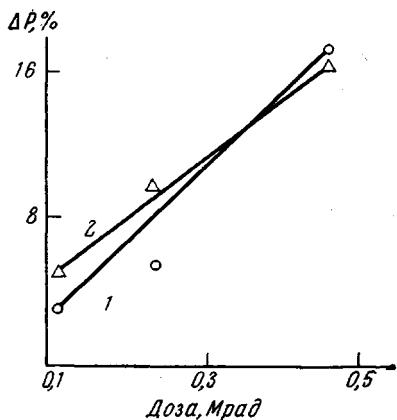


Рис. 1

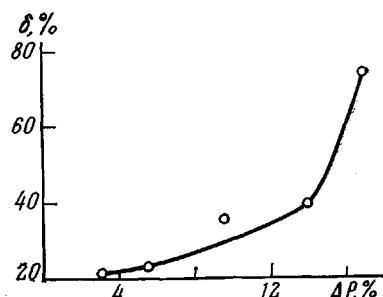


Рис. 2

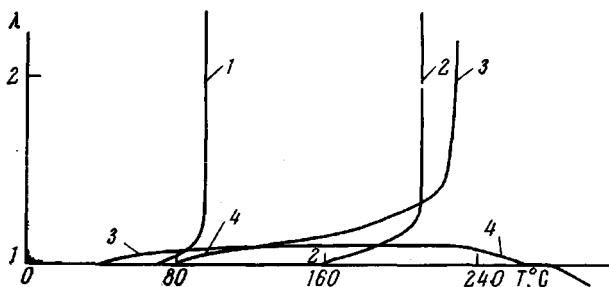


Рис. 3

Рис. 1. Зависимость количества ПАН в пленках ПММА толщиной 250 (1) и 75 мкм (2) от дозы

Рис. 2. Зависимость величины гель-фракции в привитых пленках ПММА от количества ПАН

Рис. 3. Термомеханические кривые исходных (1, 2) и привитых пленок (3, 4) ПБМА (1, 3) и ПММА (2, 4); $\Delta P=5$ (3) и 17% (4)

в неплотных микрообластях. Независимо от механизма «сшивания» это должно привести к снижению эффективности влияния ПАН на структуру и свойства ПММА.

Изменение структуры пленок в результате прививки ПАН также резко проявляется при изучении их механических и термомеханических свойств (таблица, рис. 3). Выше температуры размягчения ПБМА и ПММА не переходят в вязкотекущее состояние, проявляя высокомодульные свойства. Образец 3 ПММА с $\Delta P=17\%$ вообще утрачивает термопластичность, у образца ПБМА с $\Delta P=5\%$ температура размягчения возрастает на 120° (рис. 3).

Исходный ПММА уже при 130° не обладает заметной прочностью или упругостью. У привитых пленок даже при 200° модуль упругости E более 1 кГ/см² (доходит до величины 17 кГ/см² у образца 9' с $\Delta P=14,2\%$).

Влияние ПАН на прочность пленок зависит от температуры испытания. При 20° прочность ПММА с привитым ПАН несколько ниже исходной, но при 150° привитые пленки обладают заметной прочностью (в отличие от исходного ПММА, находящегося в этих же условиях в вязкотекущем состоянии). Прямой связи между величинами ΔP , E , λ_p и σ_p нет, вероятно, потому, что распределение ПАН в пленках не одинаково даже по длине образца. При механических испытаниях образцы разрушаются по наиболее слабым местам.

Однако привитые пленки не имеют пространственной структуры. Термопластичность при повышенных температурах сохраняется у всех при-

вityх образцов. Кроме того, все образцы растворимы в ДМФА, и пленки, полученные из растворов, обладают аналогичными свойствами пространственных полимеров. Это свидетельствует о практическом отсутствии в привитых образцах межмолекулярных химических «сшивок». Действительно, образование «сшивок» маловероятно [3]. Возможность образования межмолекулярных «сшивок» путем рекомбинации привитых растущих цепей ПАН практически исключена. Межмолекулярное «сшивание» ПАН в условиях прививки также не может произойти. Остается предположить, что роль «сшивок» выполняют микроструктуры ПАН. Термодинамическая несовместимость ПАН с ПММА и ПБМА должна привести к объединению близко расположенных цепей ПАН в блоки. Отмеченное выше помутнение пленок в результате прививки и утрата ими способности растворяться в ДМФ после прогрева доказывают, что цепи ПАН действительно образуют собственные структуры (прогрев вызывает межмолекулярное спшивание цепей ПАН).

В связи с этим можно предположить, что блоки ПАН влияют на релаксационные процессы ПММА, как частицы активного наполнителя. Действительно, блоки ПАН обладают высоким модулем упругости вплоть до 200—250° (когда ПММА размягчен), развитой поверхностью и стабильным расположением в материале (химически связаны с ПММА), т. е. всеми основными признаками активных наполнителей эластомеров [5].

Этим, по-видимому, можно объяснить все особенности механических свойств привитых пленок. Когда ПММА находится в стеклообразном состоянии, блоки мало влияют на свойства материалов и даже могут ухудшать механические свойства, создавая дефекты в структуре, что, например, определяет снижение прочности при 20° у привитых пленок (таблица).

Стабилизация блоками структуры пленок проявляется отчетливо, когда ПММА размягчен нагревом или растворителями. При 150° пленки способны удлиняться перед разрывом в четыре-пять раз и обладают заметной прочностью, хотя объемная доля ПАН в них крайне мала. При малых нагрузках цепи ПБМА фиксированы блоками вплоть до температуры 220°, близкой к температуре размягчения ПАН. В образце ПММА с большими ΔР (17%) слабые напряжения не вызывают течение цепей ПММА при 250°, а при более высокой температуре происходит даже усадка образца, вероятно, в результате межмолекулярного спшивания ПАН.

В литературе [1, 6—8] имеются сведения о свойствах материалов, полученных из привитых и блок-сополимеров аморфных полимеров, приготовленных механохимическим и другими методами. Принято считать, что расширение температурной области высокоэластичных свойств и увеличение модуля упругости полимеров в результате прививки более теплостойких полимеров (а также появление гель-фракции) свидетельствуют о химическом межмолекулярном спшивании. В действительности, вероятно, в большинстве случаев имеет место модифицирование⁶ структуры полимерных материалов микрочастицами более теплостойких полимеров, как это происходит в системе ПММА с привитым ПАН, и аддитивность податливостей [7].

Белорусский государственный
университет им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
17 IV 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Баттерд, Д. У. Трегер, Свойства привитых и блок-сополимеров, «Химия», 1970.
2. А. И. Куриленко, В. П. Якимцов, Л. П. Круль, Докл. АН СССР, 204, 160, 1972.
3. А. Чарльзи, Ядерные излучения и полимеры, Изд-во иностр. лит., 1962, гл. 19.
4. С. Н. Журков, В. А. Марихин, Л. П. Романов, А. И. Слуцкер, Высокомолек. соед., 4, 282, 1962.
5. Усиление эластомеров, под ред. Д. Ж. Круса, «Химия», 1968.
6. Н. К. Барамбайм, Механохимия высокомолекулярных соединений, «Химия», 1971.
7. Н. А. Платэ, В. П. Шибаев, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 9, 6373, 1964.
8. Н. К. Финкель, С. С. Лещенко, Р. Н. Брагинский, Радиационная химия и кабельная техника, Атомиздат, 1968, стр. 122.