

УДК 541.64:539.3

**ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ
СКЭП — ПРИВИТОЙ ПАН С СИСТЕМОЙ ПОЛИСОПРЯЖЕНИЯ**

*Алиев А. Д., Даудов Б. Э., Гейдерих М. А.,
Литвинов И. А.*

Показано, что образование системы полисопряжения при термической обработке привитых сополимеров СКЭП — привитой ПАН (СКЭП — сополимер этилена с пропиленом) вызывает изменение термомеханических свойств последних. При этом температура стеклования сополимеров не изменяется, в то время как температура текучести сдвигается в область высоких температур, и область высокоэластического состояния расширяется тем сильнее, чем в большей степени завершен процесс образования системы сопряженных связей в боковых цепях ПАН и чем выше содержание последнего в сополимере. Таким образом, введение полисопряженных систем в качестве боковых блоков в эластомеры может являться важным общим методом модификации их свойств с целью создания материалов типа термоэластопластов.

Как было показано нами ранее [1, 2], прививкой ПАН к сополимеру этилена с пропиленом (СКЭП) и последующей термической обработкой синтезированных привитых сополимеров СКЭП — привитой ПАН были получены сополимеры с системой полисопряженных связей в боковых цепях. О наличии полисопряжения в указанных соединениях свидетельствуют данные ЭПР-, ИК- и УФ-спектров, а также спектров люминесценции [3, 4]. При исследовании этих сополимеров впервые было обнаружено, что эффективность сопряжения в них значительно выше, чем в термолизованных гомополимерах ПАН. Это явление было названо нами «эффектом разделения блоков сопряжения», и были высказаны соображения о причинах его возникновения [3, 5]. Как известно, полимеры с системой сопряженных связей характеризуются сильным межмолекулярным взаимодействием, энергия которого, как о том свидетельствуют термохимические данные, достигает 160–300 кДж/звено [6]. Указанное межмолекулярное взаимодействие существует и в привитых сополимерах СКЭП — привитой ПАН с системой сопряженных связей в боковых цепях и характеризуется, по-видимому, величиной энергии, сравнимой с приведенными выше. Об этом свидетельствуют экспериментальные данные, полученные нами ранее при изучении термической деструкции привитых полимеров с системой сопряженных связей, которые показывают, что в сополимерах СКЭП — привитой ПАН, термообработанных при 150°, происходит отрыв боковых цепей ПАН, что можно объяснить сильным межмолекулярным взаимодействием в полимерах такого рода [4].

Можно представить себе, что межмолекулярное взаимодействие в полисопряженных полимерах отражается и на термомеханических свойствах указанных веществ, изучению которых и посвящено данное сообщение.

Для исследования были синтезированы привитые сополимеры СКЭП — привитой ПАН, отличающиеся общим содержанием ПАН, длиной боковых цепей и частотой прививки.

Для привитой сополимеризации использовали СКЭП с молекулярной массой 140 000 (определенным методом светорассеяния), содержащий 70 вес.% этиленовых и 30 вес.% пропиленовых звеньев. Синтез привитых сополимеров СКЭП — привитой ПАН осуществляли нагреванием при 70° 4%-ного раствора макрогидроперекиси СКЭП в бензole в присутствии акрилонитрила (АН) в атмосфере инертного газа в течение 16 ч. Весовое соотношение АН : макрогидроперекись СКЭП варьировали в пределах от 1 : 1 до 3 : 1. Макрогидроперекиси СКЭП (с различным содержанием перекисных групп) получали окислением последнего в 7%-ном растворе его в изо-пропилбензоле воздухом при 50°. Расход воздуха составлял 0,65 л/с на 100 г раствора. Время окисления изменяли в пределах от 2 до 24 ч.

Выпадающий в результате реакции осадок представляет собой смесь гомополимера АН и привитого сополимера. (Экстракция бензолом показала отсутствие исходного непрореагированного СКЭП в нерастворимых продуктах реакции.) ПАН из продуктов реакции экстрагировали ДМФ.

С целью образования системы полисопряжения в привитом сополимере за счет циклизации $-C\equiv N$ -групп в боковых цепях ПАН осуществляли термическое превращение сополимера (хорошо набухающего в ДМФ, но не растворяющегося в нем) в 2%-ном растворе ПАН в ДМФ при 150°. Степень завершенности процесса образования системы полисопряжения варьировали временем прогревания. После термообработки сополимеры тщательно отмывали ДМФ от ПАН, затем промывали ацетоном и сушили в вакууме.

Термомеханические исследования исходных и привитых сополимеров, а также продуктов термопревращения последних проводили на весах Каргина в атмосфере аргона в интервале температур от -100 до 280° при периодически действующей нагрузке 1,5 Н/см² и времени ее действия 10 с. Скорость подъема температуры составляла 1,5 град/мин. Образцы для исследования представляли собой таблетки диаметром 8 и высотой 3 мм.

Из приведенных на рис. 1 данных следует, что температура стеклования T_c привитых сополимеров не отличается от таковой для СКЭП. Этот результат не является неожиданным, поскольку, как известно [7], T_c привитых сополимеров определяется T_c того компонента, который переходит в высокоэластическое состояние при более низкой температуре.

По мере увеличения содержания ПАН в сополимере, как видно из этого рисунка, возрастает температура текучести T_t . В то время как T_t для СКЭП равна 35°, для сополимера, содержащего 18,5% ПАН, она повышается до 60°, а для сополимера с 57% ПАН достигает 75°.

Как видно из рис. 1 и таблицы, на T_t сополимера влияет, по-видимому, не только общее содержание, но и распределение, и длина блоков ПАН. Так, в сополимерах, имеющих приблизительно одинаковый состав (17,5 и 18,5% ПАН), температура текучести отличается на 15°. Это обусловлено, видимо, различиями в частоте прививки ПАН (соответственно 9—10 цепей и 2—3 цепи на макромолекулу СКЭП) и в значениях молекулярных масс привитых блоков (соответственно 3000 и 12 000). Иными словами, в результате прививки боковых цепей ПАН область высокоэластического состояния несколько расширяется (на 10—30°) за счет повышения температуры текучести, что обусловлено, по-видимому, межцепным взаимодействием в боковых блоках ПАН.

Однако картина коренным образом меняется, когда в боковых цепях ПАН появляется система сопряженных связей.

Действительно, как видно из рис. 2, а и таблицы, при образовании системы сопряженных связей в блоках ПАН сополимера температурный интервал высокоэластического состояния резко возрастает. Так, например, при термическом превращении в течение 10 ч сополимера, содержащего 17,5% вес. ПАН, область высокоэластического состояния расширяется на 55°, после 30 ч превращения — на 80° (по сравнению с исходным СКЭП — на 90°) (таблица). Следует подчеркнуть, что, как и в исходных привитых сополимерах, это расширение происходит только за счет смещения T_t в область более высоких температур.

Как видно из рис. 2, а, б, повышение содержания ПАН в сополимерах способствует увеличению указанного эффекта. Так, при возрастании содержания ПАН от 17,5 до 57% в результате термического превращения в этих сополимерах (например, в течение 30 ч) температурный интервал

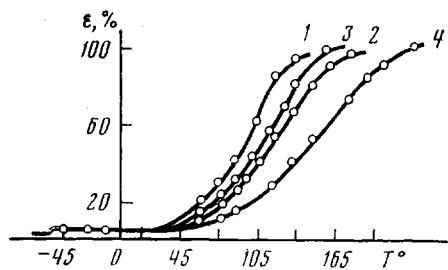


Рис. 1

Рис. 1. Термомеханические кривые СКЭП (1) и привитых сополимеров СКЭП – привитой ПАН с содержанием ПАН вес.%: 17,5 (2), 18,5 (3) и 57 вес.% (4)

Рис. 2. Термомеханические кривые СКЭП (1) и СКЭП – привитой ПАН (2–4) с содержанием ПАН 17,5 (а), 57,0 (б) и 18,5 вес.% (в); 2 – исходный образец, 3 – термообработанный в течение 10 и 4 – 30 ч

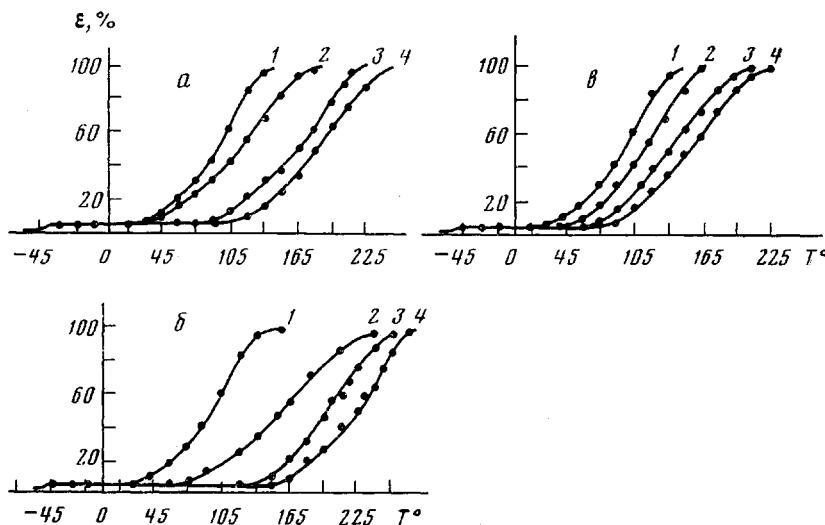


Рис. 2

высокоэластического состояния расширяется (таблица) и T_g для последнего сополимера достигает значения 155° (рис. 2, б).

Наряду с зависимостью протяженности области высокоэластического состояния от общего содержания ПАН в сополимере, по-видимому, определенную роль играют как характер распределения блоков полисопряжения по цепи так и их длина. Этот вывод можно сделать, если сравнить термомеханические кривые для сополимеров, приблизительно одинаковых по общему содержанию ПАН (17,5 и 18,5 вес. %), но различающихся по количеству привитых к макромолекуле СКЭП цепей ПАН (9-10 и 2-3 соответственно) и по молекулярной массе последних (3000 и 12 000 соответственно).

Действительно, из рассмотрения данных, приведенных в таблице и сопоставления термомеханических кривых, представленных на рис. 2, а, в, можно прийти к заключению, что для первого из этих сополимеров область высокоэластического состояния увеличивается на 80° (рис. 2, а, кривая 4), в то время как для второго сополимера при одинаковой степени предварительного термического превращения эта область расширяется лишь на 55° (рис. 2, в, кривая 4).

Преимущественное влияние частоты прививки АН на протяженность области высокоэластического состояния в изученных привитых сополимерах проявляется также и в случае разного содержания ПАН в последних, например 42 и 50 вес.% (таблица и рис. 3). Действительно, хотя общее содержание ПАН в первом сополимере меньше, чем во втором, области высокоэластического состояния у первого сополимера больше.

С другой стороны, сопоставление термомеханических кривых продуктов термического превращения сополимера, содержащего 42% ПАН (рис. 3) и 57% ПАН (рис. 2, б), показывает, что, несмотря на различное общее содержание ПАН, при равной частоте прививки величины областей высокоэластического состояния для этих веществ практически равны (таблица). Поскольку рассматриваемые сополимеры отличаются как общим содержанием ПАН, так и молекулярной массой привитых блоков,

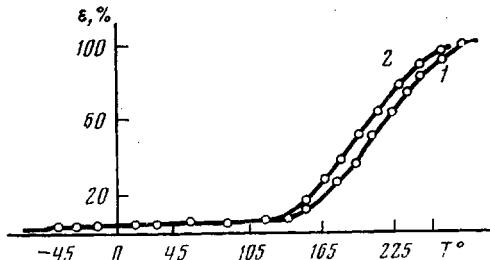


Рис. 3. Термомеханические кривые термообработанных в течение 30 ч при 150° привитых сополимеров СКЭП – привитой ПАН, содержащих 42 (1) и 50 вес.% ПАН (2)

по-видимому, можно предположить, что определяющим фактором протяженности области высокоэластического состояния является именно частота прививки.

Как следует из данных таблицы, T_t привитых сополимеров достигает максимального значения за время предварительной термообработки последних, равное 30 ч, и при дальнейшем прогревании в течение 50 ч T_t сополимера не изменяется. Это характерно для всех изученных нами сополимеров независимо от содержания в них ПАН. Дальнейшее углубле-

Влияние содержания привитых блоков ПАН на T_t привитых сополимеров СКЭП – привитой ПАН и продуктов их термического превращения

Образец, №	[ПАН], %	n^*	\bar{M}_n привитых цепей	T_t исходного привитого сополимера	Время термообработки, ч	T_t термообработанного привитого сополимера, °C	$T_t - 35^{**}$, °C
1	17,5	9–10	3000	45	10	100	65
					30	125	90
					50	125	90
					10	75	40
2	18,5	2–3	12 000	60	30	100	65
					50	100	65
3	42,0	15–16	6–700		30	150	115
					50	150	115
					10	110	75
4	50	9–10	13 000	65	30	140	105
					50	140	105
					10	140	105
5	57	15–16	12 000	75	30	155	120
					50	155	120

* Количество привитых цепей на одну макромолекулу СКЭП.

** 35° — T_t исходного СКЭП.

ние термопревращения в боковых цепочках ПАН хотя и сопровождается нарастанием концентрации парамагнитных центров (судя по данным ЭПР), практически не сказывается на термомеханических свойствах сополимеров.

Использование указанного принципа позволяет расширить область высокоэластического состояния и для других эластомеров, таких как, например, полихлоропрен и полиизопрен.

Нами показано, что при образовании системы сопряженных связей в сополимере полизопрен — привитой ПАН получаются полимеры, у которых область высокоэластического состояния простирается до 140°.

Таким образом, предложенный путь — введение полисопряженных систем в качестве боковых блоков в эластомеры — может явиться важным общим методом модификации свойств последних и представляет собой новый принцип создания материалов типа термоэластопластов, структурирование в которых осуществляется за счет типичного для полисопряженных систем межмолекулярного взаимодействия.

ЛИТЕРАТУРА

1. А.с. 283573 (СССР). Способ получения привитых сополимеров / Алиев А. Д., Гейдерих М. А., Давыдов Б. Э., Зализная Н. Ф., Кренцель Б. Э., Литвинов И. А., Раджабли Н. А., Рослякова А. С., Серебряников В. С., Хорошилова В. В. — Опубл. в Б. И., 1979, № 8.
2. Давыдов Б. Э., Кренцель Б. А., Раджабли Н. А., Алиев А. Д. Об эффекте разделения блоков полисопряжения. — Высокомолек. соед. Б, 1970, т. 12, № 5, с. 326.
3. Карпачева Г. П., Давыдов Б. Э., Алиев А. Д. Исследование спектров ЭПР сополимеров, содержащих участки сопряженных связей. — Высокомолек. соед. Б, 1971, т. 13, № 10, с. 729.
4. Davydov B. E., Krentsel B. A. Progress in the chemistry of Polyconjugated Systems. — Advances Polymer Sci., 1977, v. 25, p. 1.
5. Давыдов Б. Э., Кренцель Б. А. Некоторые аспекты химии полисопряженных систем. — Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 5, с. 963.
6. Берлин А. А., Черкашин М. И., Мирошниченко Е. А., Лебедев Ю. А., Чайсер М. Г. О межмолекулярном взаимодействии в полисопряженных системах. — Изв. АН СССР. Серия химич., 1969, № 7, с. 1501.
7. Баттерд Г., Трэгер Д. У. Свойства привитых и блок-сополимеров. Л.: Химия, 1970, 215.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева АН СССР

Поступила в редакцию
10.I.1980

THERMOMECHANICAL PROPERTIES OF GRAFT COPOLYMERS SEPR — PAN WITH POLYCONJUGATION SYSTEM

*Aliev A. D., Davydov B. E., Geiderikh M. A.,
Litvinov I. A.*

Summary

The change of thermomechanical properties of graft copolymers SEPR — PAN as a result of the formation of the polyconjugation system during the thermal treatment has been shown. The glass transition temperature is retained constant, while the yield temperature is shifted into higher temperature range. The more a process of the formation of the conjugated bonds system in side PAN chains is completed and the more PAN is contained in a copolymer, the more the field of high-elasticity state is widened. Thus introducing of polyconjugated systems as side blocks into elastomers can be an important general method of the modification of their properties to create materials of thermoelastoplastic type.
