

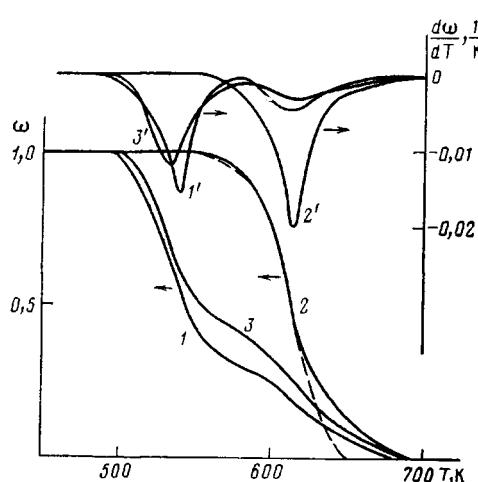
**ПОВЫШЕННАЯ ТЕРМОСТОЙКОСТЬ ПОЛИМЕТАКРИЛАТОВ,
СИНТЕЗИРОВАННЫХ В ПОРИСТЫХ МАТРИЦАХ**

Алиев Ф. М., Замойская Л. В., Зарубин А. Б.,
Згонник В. Н.

Синтез полимеров в пористых матрицах с развитой поверхностью пор, площадь которой достигает до 100 м^2 на 1 см^3 , представляет значительный интерес, поскольку в такой системе существенным образом могут проявляться отличия поверхностных свойств полимеров от объемных [1–3]. Уже первые эксперименты [4] показали, что в гетерогенной системе полимер — матрица из пористого стекла возможно проявление оптических и структурных свойств у полимера, которые он не обнаруживает в блоке. Синтез и исследование подобных систем являются актуальными не только в указанном аспекте, но и в плане создания новых полимерных микрокомпозиционных материалов, прозрачных в оптическом диапазоне длин волн, не изучавшихся до последнего времени. В настоящей работе были получены поли(метил-, этил-, бутил-)метакрилаты (ПММА, ПЭМА и ПБМА соответственно) в матрицах из пористого стекла с размером пор 8 и 400 нм и методом ТГА исследована стойкость полимеров в порах к деструкции при тепловом воздействии в атмосфере воздуха, определяющая возможность их практического использования.

Мелкопористые матрицы (МПМ) со сквозными порами диаметром 8 нм готовили по методике [5] из натрийборосиликатного стекла (Na 7/23), подвернутого термообработке при $530 \pm 5^\circ$ в течение 72 ч и выщелаченного в 3 н. HCl. Суммарный объем пор составлял $\sim 27\%$ от объема образца, а площадь поверхности пор $\sim 100 \text{ м}^2$ на 1 см^3 . Широкопористые матрицы (ШПМ) изготавливали путем термической обработки при 650° в течение 6 ч и 530° в течение 72 ч, выщелачивания в 3 н. HCl и дополнительной обработки в 0,5 н. растворе KOH не более 24 ч. Диаметр пор составлял 400 нм, а суммарный объем $\sim 40\%$.

Синтез ПММА, ПЭМА, ПБМА в пористых матрицах осуществляли в вакууме радикальной полимеризацией соответствующих мономеров при 30° в течение 4 сут, используя в качестве инициатора азидобутиронитрил в концентрации 0,1 вес.%. После завершения полимеризации матрицы с синтезированным в них полимером тщательно очищали от образовавшегося внешнего полимера. Было установлено, что все полимеры, синтезированные в МПМ, не растворяются в растворителях, типичных для внешнего полимера. Молекулярные массы внешних ПММА, ПЭМА и ПБМА были определены вискозиметрически и оказались равны $4,9 \cdot 10^6$; $5 \cdot 10^6$ и $6,9 \cdot 10^6$ соответственно. Термогравиметрические измерения проводили на Q-дерииватографе МОМ (Венгрия) с навесками, масса которых не превышала 5–8 мг. Прибор измеряет одновременно температуру T , изменение веса (ТГ), скорость изменения веса (ДТГ) и изменение теплосодержания (ДТА) исследуемого образца в зависимости от времени при различных скоростях нагревания в заданном интервале температур.



Термогравиметрические кривые деструкции ПЭМА в блоке (1, 1'), в МПМ (2, 2') и в ШПМ (3, 3'). Сплошные линии — эксперимент, штриховая — расчет

На рисунке сплошными линиями представлены типичные экспериментальные кривые ТГ и ДТГ для внешнего ПЭМА (кривые 1 и 1'), ПЭМА в МПМ (кривые 2 и 2') и ПЭМА в ШПМ (кривые 3 и 3'), полученные при скорости нагревания $\beta = 2,5$ град/мин ($\beta = 0,0417 \text{ К/с}$). Из рисунка видно, что температура T_0 начала процесса деструкции для ПЭМА в МПМ выше соответствующей величины для ПЭМА в блоке на 75 К. Эта закономерность выпол-

няется и для ПММА и ПБМА, значения T_0 , для которых приведены в таблице. Для сравнения стабильности полимеров и для определения кинетических параметров реакций их разложения, следуя работам [6, 7], будем считать, что изменение остаточного относительного веса полимера ω с температурой при равномерном нагревании происходит по закону

$$\frac{d\omega}{dT} = - \frac{Z}{\beta} e^{-E/RT} \omega^n, \quad (1)$$

где n — порядок реакции, Z — предэкспоненциальный фактор, E — энергия активации реакции деструкции, R — газовая постоянная и β — скорость нагревания. Так как в данном эксперименте идет одновременная и независимая запись кривых $\omega = \omega(T)$ (кривые 1 и 2) и $d\omega/dT = f(T)$ (кривые

Параметры реакции деструкции ПММА, ПЭМА, ПБМА в блоке и в мелкопористой матрице

Полимер	T_0 , К	Z , с ⁻¹	$\frac{E,}{\text{кДж}} \frac{\text{моль}}{}$	Z , с ⁻¹	$\frac{E,}{\text{кДж}} \frac{\text{моль}}{}$	T_0 , К	Z , с ⁻¹	$\frac{E,}{\text{кДж}} \frac{\text{моль}}{}$
	в блоке							
	I стадия			II стадия			в МПМ	
ПММА	490	$1,95 \cdot 10^{10}$	135	$4,84 \cdot 10^{11}$	175	565	$1,7 \cdot 10^{12}$	175
ПЭМА	490	$6,54 \cdot 10^9$	130	$4,1 \cdot 10^{11}$	175	565	$1,23 \cdot 10^{12}$	175
ПБМА	485	$1,45 \cdot 10^9$	120	$8,26 \cdot 10^{10}$	160	545	$1,9 \cdot 10^{11}$	160

вые 1' и 2'), то ω_{II} и T_{II} , соответствующие точкам перегиба на кривых ТГ и минимумам $f(T)$ на кривых ДТГ, определяются с высокой степенью точности. Поэтому для определения значений n , Z и E был использован метод обработки кривых ТГА, предложенный в работах [6, 7] (формулы (2), (3) и (6) [6] или (3) и (4) [7]). Расчет дает для всех случаев $n=1$, а значения Z и E для полимеров в блоке и в МПМ приведены в таблице. Используя найденные значения $n=1$, Z и E (таблица), все полученные экспериментально кривые ТГА для полимеров в блоке и в МПМ можно удовлетворительно описать формулой

$$\omega = \exp \left(- \frac{ZRT^2}{\beta E} e^{-E/RT} [1 - \Pi(x)] \right), \quad (n=1), \quad (2)$$

полученной из уравнения (1), где $x = E/RT$, $\Pi(x) = 1 - x + x^2 e^x \int_0^\infty (e^{-u}/u) du$.

Деструкция ПЭМА в блоке (кривые 1 и 1') идет в две стадии, которые соответствуют двум механизмам деполимеризации полимера с инициированием цепи на концах молекулы и внутри молекулы по закону случая. На кривой 1 значению $\omega=1$ соответствует масса 3,3 мг; на первой стадии разлагается 2,343 мг и на второй стадии — 0,957 мг. С учетом этого наблюдающиеся два процесса деструкции для ПЭМА в блоке поддаются разделению, и каждый из процессов после разделения описывается формулой (2) с параметрами, приведенными в таблице.

Для ПЭМА в МПМ наблюдается только высокотемпературный процесс деструкции, основной вклад в который вносит механизм, связанный с инициированием деполимеризации по закону случая. Теоретическая кривая для ПЭМА в МПМ представлена штриховой линией на рисунке. Укажем некоторые факторы, которые могут приводить к подавлению первого механизма деструкции и к увеличению термостойкости полимеров в МПМ: взаимодействие макромолекул с поверхностью, а также возможность прививки фрагментов макромолекул к поверхности, приводящие к замораживанию теплового движения в полимере; эффект клетки, кото-

рый вызывает повышенную рекомбинацию первичных радикалов, образующихся при деструкции, и затрудненность диффузионных процессов. Оба фактора препятствуют протеканию цепных свободнорадикальных процессов деструкции. Полученные образцы полимер — МПМ прозрачны в интервале длин волн 450—1000 нм, так что при толщине образца 1 мм коэффициент пропускания света составляет не менее 85 %, при этом прозрачность сохраняется вплоть до температуры начала термодеструкции T_g .

В ШПМ деструкция полимера идет в две стадии (кривые β и β'), причем на первом этапе разлагается ~60% полимера, а при более высоких температурах — остальная часть. Это позволяет предположить существование в ШПМ поверхностного слоя полимера со свойствами, близкими к свойствам полимера в МПМ и отличными от свойств в блоке. Если моделировать пору сферой с радиусом 200 нм, то, используя экспериментальное значение доли полимера, разлагающегося на второй стадии, можно оценить величину поверхностного слоя полимера в ШПМ. Расчет дает 25–30 нм, что по порядку величины совпадает со среднеквадратичным значением радиуса инерции макромолекул синтезированных полимеров.

Авторы выражают благодарность В. С. Папкову, Б. Л. Ерусалимскому и И. К. Мешковскому за обсуждение результатов работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гойхман А. Ш., Соломко В. П. Высокомолекулярные соединения включения. Киев: Наук. думка, 1982, с. 192.
2. Липатов Ю. С. Межфазные явления в полимерах. Киев: Наук. думка, 1980, с. 259.
3. Фабуляк Ф. Г. Молекулярная подвижность полимеров в поверхностных слоях. Киев: Наук. думка, 1983, с. 143.
4. Алиев Ф. М., Баушев В. Н., Мешковский И. К. Письма в ЖТФ, 1984, т. 10, № 16, с. 1003.
5. Земский В. Н., Мешковский И. К., Сечкарев А. В. Докл. АН СССР, 1982, т. 267, № 6, с. 1357.
6. Папков В. С., Слонимский Г. Л. Высокомолек. соед., 1966, т. 8, № 1, с. 80.
7. Папков В. С., Слонимский Г. Л. Высокомолек. соед. А, 1968, т. 10, № 5, с. 1204.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР
Ленинградский институт точной
механики и оптики

Поступила в редакцию
26.XII.1985

УДК 541.64:539.3

МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ ТЯЖЕЙ ПРИ КОГЕЗИОННОМ РАЗРУШЕНИИ ПЛЕНОК ПОЛИМЕРА

Ованесов Г. Т., Баранов В. Г., Френкель С. Я.

Известно [1, 2], что при отслаивании, отрыве или сдвиговых деформациях полимерных kleевых пленок, находящихся между двумя субстратами, при малых скоростях деформации наблюдается образование тяжей. Разрушение kleевого крепления при механическом воздействии может происходить по поверхности соприкосновения kleевой пленки с субстратом (адгезионный механизм), а также по самой kleевой пленке (когезионный механизм). Образование тяжей при когезионном механизме макроразрушения — следствие способности полимера или kleевых пленок к большим деформациям. К таким полимерам, применяемым в качестве kleевых пленок, могут быть отнесены: хлоропреновые каучуки, СКИ, СКД, полиолефины, пентапласт, акриловые полимеры и ряд других. Для