

МОДИФИКАЦИЯ ГУСТОСЕТЧАТЫХ АКРИЛОВЫХ ПОЛИМЕРОВ СОРБЦИЕЙ МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

Байдин И. С., Голиков И. В., Лагунов В. М.

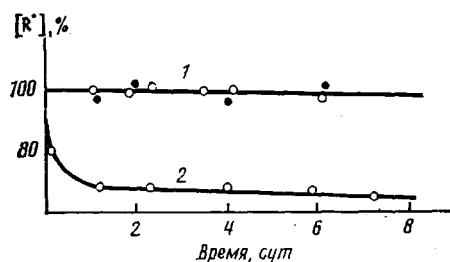
В монографии [1, с. 201] предлагается подход к решению проблемы повышения полезных свойств ОЭА-полимеров, основанный на «заличивании» дефектов микронеоднородных густосетчатых полимеров полимеризацией введенных извне мономеров. Цель настоящей работы — изучение возможности повышения упруго-прочностных свойств полимера диметакрилата триэтиленгликоля (ТГМ-3) за счет полимеризации вводимой извне метакриловой кислоты (МАК).

ТГМ-3 очищали, пропуская через колонку с окисью алюминия марки «для хроматографии» [2, с. 54]; МАК очищали перегонкой в вакууме. Полимеры получали полимеризацией в массе, инициированной 0,1 вес.% ДАК, при 60° в течение 2 ч в стеклянных вакуумированных запаянных ампулах. Глубина превращения полимеров составляла 70±2%. После извлечения из ампул полимеры нарезали на цилиндры диаметром 3 и длиной 10 мм. Образцы помещали на сорбцию паров МАК и набухание в жидкой МАК при комнатной температуре в присутствии осушителя CaCl_2 в течение 50 сут. Параллельно изучали кинетику сорбции и набухания МАК; коэффициенты диффузии и величина предельной сорбции МАК из паров составили соответственно $7 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$, $17,0 \pm 0,5\%$; при поглощении жидкой МАК $2 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$, $15 \pm 0,5\%$.

Для физико-механических испытаний образцы, сорбировавшие МАК, обтачивали с торцов до длины 5 мм и тщательно зашлифовывали. Деформационные характеристики при сжатии измеряли на рычажном устройстве типа пластометра Хенппера [1, с. 109] и оценивали по модулю упругости E_1 , пределу вынужденной эластичности $\sigma_{\text{вз}}$, модулю вынужденной эластичности E_2 и напряжению, необходимому для развития 10%-ной деформации σ_{10} [3].

Известно, что сорбция пенетранта в полимер осложняется процессами, связанными с возникновением градиента концентраций во фронте диффузионного потока. Очевидно, что при сорбции МАК полимером из жидкой фазы возникающий градиент концентрации будет выше, чем при сорбции МАК из паровой фазы. Соответственно и внутренние напряжения, появляющиеся на границе раздела полимер — пенетрант, должны быть симбатны градиенту концентраций. Следовательно, возможны процессы механодеструкции полимера под действием внутренних напряжений, взаимосвязанные с условиями проведения сорбционного насыщения исследуемого образца.

Процесс механодеструкции при прохождении фронта диффузии был экспериментально исследован на примере сорбции бензола полимером ТГМ-3. При этом в качестве счетчика зарождающихся радикалов использовали стабильный иминоксильный радикал 2,2',6,6'-тетраметилпириди-



Кинетика гибели иминоксильного радикала при сорбции бензола полимером ТГМ-3, полученным при УФ-облучении без инициатора. 1 — сорбция бензола из паров; 2 — сорбция жидкого бензола; темные кружки — образец сравнения (раствор 2,2',6,6'-тетраметилпиридин-1 — оксила в бензоле, $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л)

дин-1-оксил, растворенный в бензоле. Примененный метод исследования позволил зарегистрировать процесс механодеструкции и оценить кинетику образования радикалов. В случае сорбции бензола полимером из жидкой фазы наблюдается гибель стабильных радикалов — 20% за первый час эксперимента и остальные 15% к моменту достижения сорбционного равновесия за 7 сут (рисунок, кривая 2). В отличие от жидкофазной сорбции из паров не приводит (судя по сорбции бензола) к гибели иминоксильного

Таблица 1

**Механические свойства исходного ПТГМ-3 и образцов,
насыщенных МАК**

Образец	E_1 , МПа	$\sigma_{\text{вз}}$, МПа	E_2 , МПа	σ_{10} , МПа
ПТГМ-3	460	20	175	32
ПТГМ-3 *	550	17	215	34
СП	270	8,5	155	20
НЖ	1580	21	340	65

* Хранился при 20° за время сорбции.

радикала (рисунок, кривая 1). Таким образом, из результатов, представленных на рисунке, следует, что интенсивный процесс механодеструкции полимера наблюдается только при диффузии пленкента из жидкой фазы. Очевидно, что возникающие при этом радикалы рекомбинируют с образованием полимерных сшивок или же могут инициировать процесс полимеризации реакционноспособного мономера при наличии последнего.

В табл. 1, 2 приведены упругие характеристики при сжатии исходного и «залеченных» различным образом полимеров. Прежде всего обращает на себя внимание существенная разница в механических свойствах полимеров ТГМ-3, сорбировавших МАК из паров (СП) и из жидкости (НЖ), но не прошедших дальнейшей обработки (табл. 1).

Наиболее естественное объяснение значительного повышения механических свойств образцов, сорбировавших МАК из жидкой фазы, базируется на обнаруженном эффекте механоинициирования. Действительно, повышение механических свойств таких полимеров наблюдается в результате протекания полимеризационных процессов, инициированных образующимися при механодеструкции радикалами. Насыщение полимера МАК в режиме парофазной сорбции (при котором не было обнаружено интенсивной механодеструкции), очевидно, не сопровождается полимеризационными процессами: механические свойства таких образцов понизились по сравнению с контрольными вследствие пластифицирующего действия сорбированной МАК. Независимым подтверждением такой интерпретации служат эксперименты по извлечению из образцов незаполимеризованвшейся МАК методом глубокого вакуумирования. При этом удается извлечь 70% МАК, сорбированной из паров, и лишь 0,08% МАК, введенной из жидкой фазы.

Сорбированная МАК локализуется вероятнее всего по дефектным, напряженным зонам (межглобуллярным объемам) густосетчатого полимерного тела, которые ответственны за относительно низкие физико-механические свойства сетчатых полимеров на основе ОЭА. Проводя дополимеризацию сорбированной МАК в этих микрообъемах, можно ожидать существенного улучшения соответствующих механических характеристик ПОЭА.

Для дополнительной МАК образцы ПТГМ-3 с сорбатом были подвергнуты УФ-облучению. УФ-инициированная дополнительная полимеризация осуществлялась в двух вариантах: с доступом кислорода воздуха (окислительная дополнительная полимеризация) и в атмосфере азота. Механические характеристики таких образцов представлены в табл. 2. Как следует из приведенных данных, УФ-облучение вызвало возрастание механических свойств для всех исследованных полимерных образцов. Еще более сильное повышение свойств наблюдается после проведения «темнового» (после УФ-облучения) процесса при 100°. Некоторое дополнительное повышение свойств дает последующее двухчасовое прогревание при 150°. Сравнивая свойства ПТГМ-3 и модифицированных МАК полимеров (табл. 2), можно отметить значительное упрочнение при «залечивании» любым из предложенных способов, что особенно наглядно подтверждается повышенными значениями величины напряжений σ_{10} при 10%-ной деформации. За-

Таблица 2

**Механические свойства полимеров на различных стадиях
дополимеризации сорбированной МАК**

Образец	Условия	E_1 , МПа	σ_{B3} , МПа	E_2 , МПа	σ_{10} , МПа
УФ-облучение, 2 ч					
ПТГМ-3	Воздух	1360	27	420	77
	Азот	1340	25	390	70
СП	Воздух	1760	40	550	110
	Азот	1380	26	480	78
НЖ	Воздух	1630	55	540	108
	Азот	1610	40	470	97
Постэффект УФ-облучения при 100°, 2 ч					
ПТГМ-3	Воздух	2260	52	710	123
	Азот	2260	50	730	130
СП	Воздух	2610	90	610	157
	Азот	2650	60	620	148
НЖ	Воздух	2780	75	670	163
	Азот	2580	65	740	160
Прогревание при 150°, 2 ч					
ПТГМ-3	Воздух	2290	48	830	138
	Азот	2240	57	780	142
СП	Воздух	2690	100	630	175
	Азот	2690	78	650	175
НЖ	Воздух	2700	80	660	185
	Азот	2950	65	600	175

мечено также, что кислород воздуха влияет на темп приращения свойств при дополнительной полимеризации, однако не вносит существенного вклада в конечные свойства получаемого полимера (табл. 2).

В заключение следует отметить, что если модуль упругости E_1 и предел вынужденной эластичности σ_{B3} «залеченных» полимеров повышены, модуль вынужденной эластичности E_2 понижен. Это, по-видимому, обусловлено тем, что густота сетки межглобуллярной зоны гомополимера ТГМ-3 выше, нежели густота химической сетки аналогичной структуры в «залеченных» полимерах, где она значительно обогащена звеньями МАК. Такое обогащение лишь увеличивает интенсивность межмолекулярного взаимодействия (густоту физической сетки), которая релаксирует в области вынужденной эластичности и поэтому не вносит существенного вклада в величину E_2 .

Авторы выражают глубокую благодарность Г. В. Королеву за помощь в обсуждении результатов работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Берлин А. А., Королев Г. В., Кефели Т. Я., Сивергин Ю. М. Акриловые олигомеры и материалы на их основе. М., 1983. 232 с.
2. Берлин А. А., Кефели Т. Я., Королев Г. В. Полиэфиракрилаты. М., 1967. 372 с.
3. Байдин И. С., Хабарин А. М., Голиков И. В. Черкассы, 1986.—Деп. в ОНИИТЭхим. 10.10.86, № 1192 XII-86.

Ярославский политехнический
институт

Поступила в редакцию
28.VII.1986