

УДК 541.64 : 539(199+3)

© 1990 г. В. В. Нестеров, Е. В. Чубарова, Б. Г. Беленький,  
Э. А. Куклин, Б. В. Перов, Е. Г. Сентюрин

**О СВЯЗИ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПАРАМЕТРОВ  
ОРГАНИЧЕСКОГО ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТНОГО СТЕКЛА  
С ЕГО ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИМИ И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫМИ  
СВОЙСТВАМИ**

Исследовали взаимосвязь средних ММ и ММР высокомолекулярных ПММА с физико-механическими и оптическими свойствами изделий из них. ММР определяли методом жидкостной хроматографии. Наилучшими физико-механическими и оптическими характеристиками обладают пластины ПММА с  $M_w = (6-8) \cdot 10^6$  и  $M_w/M_n = 2,1-2,3$  при постоянстве указанных характеристик по объему (толщине) пластины. В неоднородных по молекулярным характеристикам пластинах при переработке обнаруживались дефекты. Изучен процесс деструкции ПММА при старении пластины.

ПММА органическое стекло (ОС) находит широкое применение в народном хозяйстве и к изделиям из ОС предъявляют довольно жесткие требования. Последнее особенно относится к изделиям из ОС, эксплуатируемым при больших градиентах давления, температуры и механических нагрузок. Общепринятым способом улучшения эксплуатационных характеристик ОС является их физическая модификация, осуществляемая, например, при ориентационной вытяжке. Эффективность процесса модификации должна зависеть от исходных молекулярных характеристик (прежде всего ММР) ОС, а также от изменения ММР при модификации.

Современным экспрессным методом определения ММР полимеров является эксклюзионная жидкостная хроматография (ЭЖХ). Однако при применении ЭЖХ к анализу ПММА возникает ряд трудностей, связанных прежде всего с высокими значениями ММ ( $>2 \cdot 10^6$ ), макромолекул ПММА. Это приводит к нарушению механизма разделения в ЭЖХ макромолекул ПММА в соответствии с их размерами и делает данный метод непригодным в обычных условиях для корректного и воспроизводимого определения ММР. Специальный интерес представляет возможная деструкция макромолекул ПММА в процессе ЭЖХ, в результате чего ММР, рассчитанные по данным ЭЖХ, не будут отражать истинную молекулярную гетерогенность исходного ОС [1].

Особенностям элюционного поведения больших молекул, в том числе и ПММА при ЭЖХ, было посвящено ряд работ [2-4]. Результатом явилось создание методик анализа, исключающих побочные эффекты в ЭЖХ и позволяющих корректно и воспроизводимо определять ММР исследуемых полимеров.

Настоящая работа посвящена изучению связи молекулярных характеристик ОС из ПММА с его прочностными, оптическими и другими эксплуатационными свойствами.

ЭЖХ образцов проводили на системе из четырех хроматографических колонок длиной 30 см и внутренним диаметром 0,4 см. Каждая колонка была упакована смесью макропористых стекол со средними диаметрами пор 4000, 1150 и 250 Å, взятых в соотношении, обеспечивающим линейную калибровочную зависимость в диапазоне ММ от  $10^5$  до  $3 \cdot 10^7$  [4]. Размер частиц сорбента составлял 15-18 мкм. В качестве элюента использовали ТГФ с добавлением этанола и ацетонитрила. Скорость элюции не превышала 8 см<sup>3</sup>/ч.

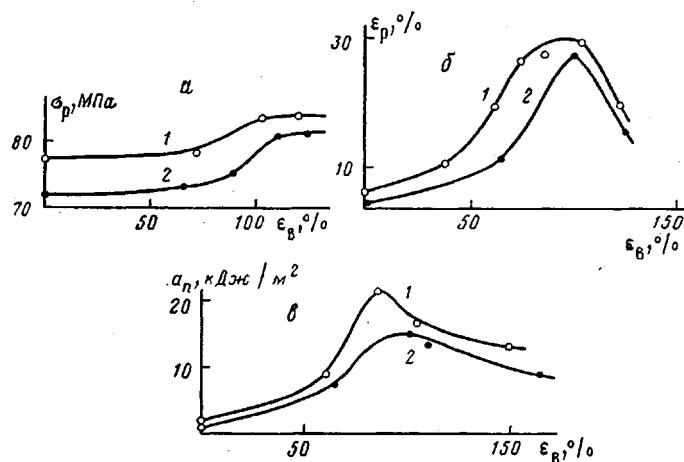


Рис. 1. Зависимость  $\sigma_p$  (а),  $\varepsilon_p$  (б) и  $a_n$  (в) от  $\varepsilon_B$  для ОС с  $M_w \cdot 10^{-6} = 5,5$  (1) и 1,8 (2)

Предел прочности при растяжении  $\sigma_p$ , относительное удлинение при разрыве  $\varepsilon_p$  определяли из анализа диаграмм растяжения, полученных при испытании микробразцов на разрывной машине М-100 при скорости перемещения захватов 2 мм/мин. Ударную вязкость  $a_n$  измеряли на приборе «Динстат».

Образцы ориентированного ОС получали на лабораторной установке при 135°. Степень вытяжки  $\varepsilon_B$  вычисляли, исходя из условия сохранения объема пластины до и после ориентации, по формуле  $\varepsilon_B = [(h_0/h_k)^{1/2} - 1] \cdot 100\%$ , где  $h_0$  и  $h_k$  — толщина пластины до и после вытяжки.

Как известно, прочностные характеристики аморфных и кристаллизующихся полимерных материалов зависят от степени вытяжки, а именно: с увеличением степени вытяжки до определенной величины прочность ОС возрастает [5, 6]. Представляло интерес выяснить характер этих зависимостей для ОС с различной исходной ММ при расширении диапазона вытяжки. На рис. 1, а приведена типичная зависимость прочности при растяжении  $\sigma_p$  от степени плоскостной многоосной вытяжки  $\varepsilon_B$  для двух образцов ОС. В исходном, неориентированном состоянии  $\sigma_p$  больше для ОС с большей  $M_w$ . С увеличением  $\varepsilon_B$  от 0 до 70–80%  $\sigma_p$  монотонно возрастает для обоих образцов примерно с одинаковой скоростью. В области  $\varepsilon_B$  70–120% скорость роста  $\sigma_p$  для низкомолекулярного ОС в ~2,5 раза выше, чем для высокомолекулярного ОС. В результате при  $\varepsilon_B \sim 100\%$  прочностные характеристики образцов сближаются (но не сравниваются) и при дальнейшей вытяжке остаются неизменными.

Возникающее ощущение возможности исключить влияние ММ на прочностные характеристики ОС, если подвергнуть его вытяжке  $>100\%$ , подтверждается, и на рис. 1, б, где  $\varepsilon_p \approx 100\%$ , практически совпадают для обоих исследованных образцов. Однако более внимательный анализ экспериментальных данных на рис. 1 показывает, что в области степеней вытяжки 70–100%, соответствующей максимальным (или оптимальным) прочностным характеристикам, свойства более высокомолекулярного ОС слабее зависят (величина  $\varepsilon_p$  практически не изменяется) от  $\varepsilon_B$ , чем свойства низкомолекулярного образца. Последнее весьма важно, если учесть, что локальные степени вытяжки могут отклоняться от средней величины, и это может привести к значительному снижению прочностных характеристик низкомолекулярного ОС при сохранении их для высокомолекулярного образца.

Выявленная на рис. 1 область  $\varepsilon_B$  (70–120%), соответствующая экстремальному изменению  $\sigma_p$  и  $\varepsilon_p$  обнаруживается и на зависимости ударной вязкости  $a_n$  от  $\varepsilon_B$  (рис. 1, в). До начала указанного диапазона  $\varepsilon_B$  (70%) величины  $a_n$  обоих образцов и интенсивности их роста практически совпадают. В области же экстремального изменения  $a_n$  в зависимости от  $\varepsilon_B$  предпочтительней выглядит более высокомолекулярное ОС, причем максимальное значение  $a_n$  для него почти в 1,5 раза выше, чем для низкомолекулярного образца.

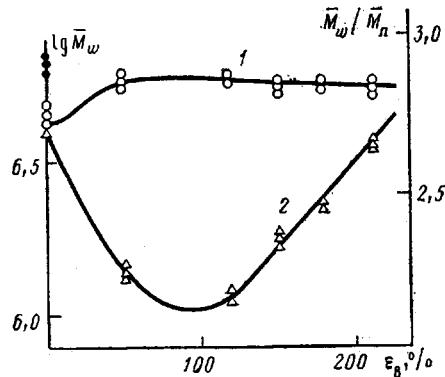


Рис. 2

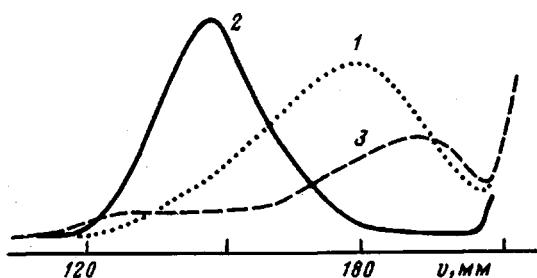


Рис. 4

Рис. 2. Зависимость  $\bar{M}_w$  (1) и  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$  (2) ОС от  $\varepsilon_a$ 

Рис. 3. Изменение  $\bar{M}_w$  и  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$  по толщине для пластины неориентированного ОС толщиной 50 мм (1) пластины ориентированного ОС толщиной 26 мм (2) и пластины неориентированного ОС толщиной 24 мм (3)

Рис. 4. ЭЖХ проб пластины ОС, состаренного в течение 18 лет в условиях субтропиков. 1 – верх пластины, 2 – середина, 3 – низ

При совместном рассмотрении зависимостей на рис. 1 видно, что максимальные значения прочностных характеристик ОС с разными исходными ММ соответствуют различным степеням ориентационной вытяжки. В частности, для образца с большей ММ максимальное значение  $a_n$  сдвинуто в сторону меньших  $\varepsilon_b$ , а максимальные значения  $\sigma_p$  и  $\varepsilon_p$ , наоборот, сдвинуты в сторону больших  $\varepsilon_b$ .

Интересно, что вид закономерностей, изображенных на рис. 1, реализуется и при вытяжке кристаллизующихся полимеров, например ПЭВП [6]. Однако экстремальная область для полиэтилена соответствует кратности вытяжки 15–20 (т. е. степеням вытяжки 250–350%), и характер зависимости прочностных свойств от ММ отличается от таковых для ОС.

В этой же работе было констатировано, что экстремальный характер изменения деформационно-прочностных свойств при ориентации кристаллизующихся полимеров зависит от соотношения скоростей процессов трансформации надмолекулярных образований и их разрушения в процессе ориентационного деформирования. Для аморфных ОС такого утверждения сделать нельзя, поскольку ни в исходном, ни в ориентированном ОС нет кристаллических доменов. Остается предположить, что в процессе ориентационной вытяжки изменяется ММ (или ММР) образцов.

Нами были проведены измерения ММР в процессе ориентационной вытяжки уже упомянутого образца ОС с  $\bar{M}_w = 5,5 \cdot 10^6$ . При этом проба для анализа извлекалась каждый раз из центральной части ориентируемой пластины. Результаты измерений представлены на рис. 2 в виде зависимости  $\bar{M}_w$  (кривая 1) и  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$  (кривая 2) от степени вытяжки. Величина  $\bar{M}_w$  для исследованного образца и других образцов без вытяжки всегда падала при прогревании исходного ОС при  $150^\circ$  (рис. 2, точки на

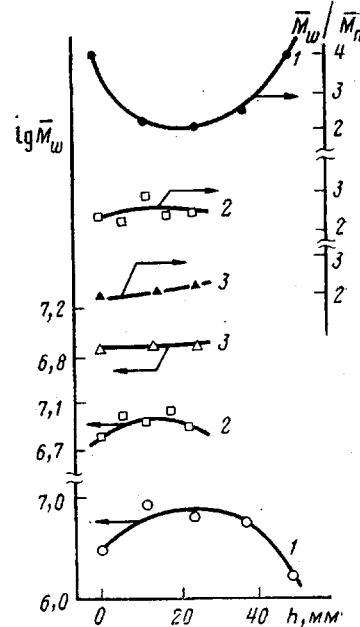


Рис. 3

оси ординат). Затем при увеличении вытяжки до 50–60%  $\bar{M}_w$  несколько повышалась и оставалась практически неизменной в пределах точности эксперимента при дальнейшем росте степени вытяжки (кривая 1). Величина же молекулярной неоднородности  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$  (рис. 2, кривая 2) менялась экстремально, достигая минимума в области  $\varepsilon_b=80–100\%$ . Положение этого минимума соответствует положению минимума на зависимости прочности при температуре хрупкости, приведенной в работе [5].

Обнаруженный эффект экстремального изменения  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$  заманчиво было бы объяснить деструкцией при вытяжке вначале самых длинных цепей ПММА, когда  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$  падает, а затем и цепей средней длины, когда  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$  вновь начинает возрастать. Однако следствием такой деструкции должно было бы явиться заметное уменьшение  $\bar{M}_w$ . Действительно, если оценивать число разрывов  $n$  макромолекул как разность их количества до вытяжки  $n_0 \approx N_A \rho / \bar{M}_{w0}$ , (где  $N_A$  – число Авогадро,  $\rho$  – плотность ПММА) и при какой-то степени вытяжки  $n_1 \approx N_A \rho / \bar{M}_{w1}$ , т. е.  $n = n_1 - n_0$ , то для обеспечения обнаруженному на опыте [7]  $n \approx 10^{17} \text{ см}^{-3}$  необходимо, чтобы  $\bar{M}_{w1}/\bar{M}_{w0}=2$ . Разброс же  $\bar{M}_w$  на рис. 2 (кривая 1) лежит в пределах  $\bar{M}_{w1}/\bar{M}_{w0} < 1,04$ . Случай значительного падения  $\bar{M}_w$  при прогревании без вытяжки является особым. Разумно предположить, что экстремальный вид зависимости на рис. 2 (кривая 2) связан не только с деструкцией, но и с перераспределением доли больших и малых макромолекул по объему (толщине) ОС при вытяжке. Для этого образец должен быть вначале неоднородным по ММ в объеме (по толщине) пластины. Указанная неоднородность была обнаружена нами при изучении оптических дефектов пластин ОС.

Неоднородность процесса полимеризации в массе может приводить к образованию в пластине ОС зон с различными молекулярными и иными характеристиками. Последнее непосредственно связано с возникновением оптических дефектов при переработке ОС в изделия.

С целью установления корреляций между молекулярными параметрами ОС и оптическими дефектами изделий было исследовано изменение ММР по толщине исходного и ориентированного ОС. Проводили анализ тонких срезов (~0,5 мм), полученных через равные промежутки по толщине пластины, включая поверхностные слои. Зависимости рассчитанных из ММР величин  $\bar{M}_w$  и  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$  от координаты  $h$  по толщине пластины приведены на рис. 3. Кривая 1 соответствует изменению указанной характеристики по толщине неориентированной пластины ОС, а кривая 2 – для пластины, ориентированной (из исходной) до  $\varepsilon_b=50\%$ . Как оказалось в дальнейшем, в данном ОС были обнаружены различные оптические дефекты. Кривые 3 соответствуют исходному ОС, в котором при дальнейшей модификации не было обнаружено оптических дефектов. Видно, что величина ММ в дефектной пластине увеличивается от поверхности к центру от  $2 \cdot 10^6$  до  $7 \cdot 10^6$ , а величина  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$  падает от 4 до 2. Наоборот, для бездефектного ОС характерна однородность молекулярных характеристик (кривые 3) по толщине исходной пластины.

Из сравнения кривых 1 и 2 (рис. 3) можно заметить, что оптимальным молекулярным характеристикам, т. е.  $\lg \bar{M}_w=6,9$  и  $\bar{M}_w/\bar{M}_n=2,1–2,3$  соответствует центральная часть неориентированной пластины. Поэтому можно предположить, что предварительное механическое удаление с обеих сторон исходной пластины слоев толщиной по несколько миллиметров позволит исключить появление оптических дефектов при переработке оставшейся центральной части. Из анализа этих кривых следует также, что исходная молекулярная неоднородность пластины уменьшается с повышением  $\varepsilon_b$  (до 80–100%). Данный факт может объяснить и вид зависимостей на рис. 2, причем причиной увеличения  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$  при  $\varepsilon_b>100\%$  является, по-видимому, возрастающая роль процессов деструкции.

Изделия из ОС в процессе эксплуатации подвергаются систематическому воздействию окружающей среды (температура, влажность, УФ-излучение, озон и т. д.). В результате таких воздействий ОС стареет. При этом изменяются его оптические и физико-механические свойства. Анализ ММР по объему (толщине) состаренного ОС показал, что воздействие в

**Молекулярные характеристики проб ориентированного ОС  
( $\varepsilon_b=50\%$ )**

Часть пластины	$\overline{M}_w \cdot 10^{-3}$	$\overline{M}_n \cdot 10^{-3}$	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$
Верх	2300	117	20,2
Середина *	3700	1700	3,5
Низ	2800	73	36,1

\* Толщина пластины 10 мм.

течение длительного времени окружающей среды способствует разрушению высокомолекулярных ПММА прежде всего с поверхностных слоев пластины. На рис. 4 представлены хроматограммы, а ниже приведены значения молекулярных характеристик проб из различных частей пластины ОС ( $\varepsilon_b=50\%$ ), подвергнутой старению в течение 18 лет в условиях субтропиков (таблица). Как видим, макромолекулы поверхностных слоев подвергнуты более сильному воздействию, чем макромолекулы внутренней части пластины, что приводит к их деструкции, т. е. уменьшению  $\overline{M}_w$  и возрастанию  $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ .

Авторы выражают благодарность Л. Н. Вахромеевой за предоставленные образцы ОС различной ММ.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Giddings J. C. // Advances Chromatogr. 1982. V. 20. P. 217.
2. Klein J., Westerkamp A. // J. Polymer Sci. 1981. V. 17. № 5. P. 1479.
3. Нестеров В. В., Чубарова Е. В., Беленький Б. Г. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 4. С. 864.
4. Нестеров В. В., Чубарова Е. В., Беленький Б. Г., Куклин Э. А., Гудимов М. М., Перов Б. В. А. с. 1374124 СССР // Б. И. 1988. № 6.
5. Гудимов М. М., Перов Б. В. Органическое стекло. М., 1981. С. 19, 119.
6. Ганн Л. А., Пономарева Е. Л., Мясникова Л. П. // Научные и технологические основы получения высокопрочных и высокомолекулярных материалов из гибкоцепных полимеров. Л., 1982. С. 68.
7. Вершинина М. П., Кувшинский Е. В. // Высокомолек. соед. 1960. Т. 2. № 10. С. 1486.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
05.01.89

**V. V. Nesterov, Ye. V. Chubarova, B. G. Belen'kii, E. A. Kuklin,  
B. V. Perov, Ye. G. Sentyurin**

**ON THE RELATION OF MOLECULAR PARAMETERS  
OF ORGANIC POLYMETHYL METHACRYLATE GLASS  
WITH ITS PHYSICO-MECHANICAL AND SERVICE  
PROPERTIES**

**S u m m a r y**

The correlation between average MM and MMD of high-molecular PMMA and physico-mechanical and optical properties of devices from them has been studied. MMD were determined by liquid chromatography method. The best physico-mechanical and optical characteristics were observed for PMMA plates with  $\overline{M}_w \sim (6-8) \cdot 10^6$  and  $\overline{M}_w/\overline{M}_n = 2.1-2.3$  when these characteristics retained constant in the volume (thickness) of the plate. In plates being heterogeneous towards molecular characteristics after processing the defects were observed. Degradation of PMMA in the course of plate ageing was studied.