

3. Vettergren V. I., Novak I. I., Friedland K. J. // Intern. J. Fracture. 1975. V. 11. № 5. P. 789.
4. Roylance D. K., De Vries K. L. // J. Polymer Sci. B. 1971. V. 9. № 6. P. 443.
5. Wool R. L., Statton W. O. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1974. V. 12. № 8. P. 1575.
6. Веттегрен В. И., Прокопчук Н. Р., Коржавин Л. Н., Френкель С. Я., Котон М. М. // Докл. АН СССР. 1976. Т. 230. № 6. С. 1343.
7. Voroboyev V. M., Rasumovskaya I. V., Vettergren V. I. // Polymer. 1978. V. 19. № 11. P. 1267.
8. Веттегрен В. И., Новак И. И. // Физика твердого тела. 1973. Т. 15. № 5. С. 1417.
9. Веттегрен В. И., Кусов А. А. // Физика твердого тела. 1982. Т. 24. № 6. С. 1598.
10. Веттегрен В. И. // Физика твердого тела. 1986. Т. 28. № 11. С. 3417.
11. Новикова С. И. Тепловое расширение твердых тел. М., 1974. 292 с.
12. Сабиров Р. Х. // Физика твердого тела. 1984. Т. 26. № 5. С. 1358.
13. Сабиров Р. Х. // Физика твердого тела. 1989. Т. 31. № 4. С. 167.
14. Веттегрен В. И., Абдульманов Р. Р. // Физика твердого тела. 1984. Т. 26. № 11. С. 3266.

Московский государственный
педагогический институт
им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
11.04.90

УДК 541(15+64):539.2

© 1991 г. В. А. Полушкин, М. Л. Литвиненко, Б. Л. Цетлин

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ, СФОРМИРОВАННОЙ РАДИАЦИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ НА ПОВЕРХНОСТИ КАОЛИНИТА

Исследована структура полиакриловой кислоты (ПАК), полученной радиационной полимеризацией адсорбированного мономера, по способности паров воды проникать в объем полимерных слоев. Анализ изотерм сорбции – десорбции показал, что молекулам воды доступна лишь незначительная часть карбоксильных групп ПАК. После каждого сорбционно-десорбционного цикла полимерная структура восстанавливается неполностью и становится более рыхлой. В результате этого возрастает степень доступности карбоксильных групп. Однако сорбированные молекулы воды продолжают оставаться в «ловушках», выход из которых возможен лишь при значительном снижении активности пара. Слои ПАК, формируемой на каолините, обладают повышенной плотностью, что согласуется с ранее выявленными особенностями кинетики радиационной прямой и постполимеризации акриловой кислоты, адсорбированной на каолините из газовой фазы.

Полимеризационные процессы на активных центрах, генерированных на минеральных порошках, являются перспективными направлениями полимеризационного наполнения и получения комбинированных полимерминеральных наполнителей и сорбентов.

Полимеризация на поверхности твердых тел осуществляется в гетерогенных условиях в состоянии непрерывного адсорбционного взаимодействия мономера, растущих и «мертвых» цепей с подложкой. В этих системах структура полимеров может отличаться от структуры таких же полимеров, полученных в гомогенных условиях, что в свою очередь отражается на кинетических закономерностях полимеризации [1].

В работах [2, 3] изучена радиационная полимеризация акриловой кислоты (АК), адсорбированной на каолините из газовой фазы, и радиационная постполимеризация в слоях полиакриловой кислоты (ПАК), сформированных таким способом на поверхности каолинита. Было показано, что радиационной полимеризации АК на каолините присущ мономолекулярный обрыв растущих цепей как на начальных стадиях, когда

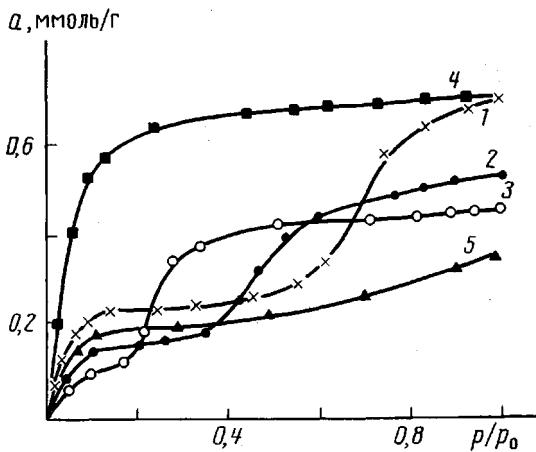


Рис. 1. Изотермы адсорбции на каолините с 4,4% ПАК при 30 (1), 50 (2) и 80° (3), а также изотерма адсорбции на исходном каолините при 30° (5) и изотерма десорбции при 30° (4)

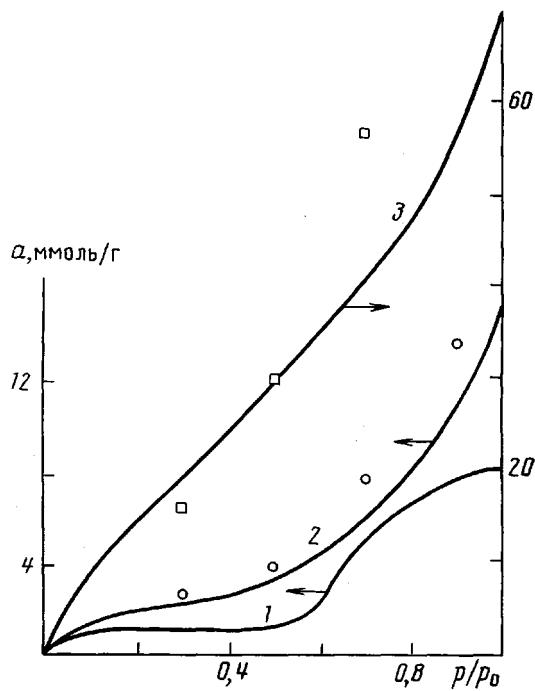


Рис. 2. Парциальные изотермы сорбции воды на ПАК в первом (1) и пятом цикле (2), а также на NH_4 – ПАК (3). Точками показаны расчетные значения сорбции

радикалы генерируются на исходной поверхности минеральной подложки, так и на глубоких стадиях, когда радикалы преимущественно генерируются в слоях ПАК.

При предоблучении радикалы, образующиеся в слое ПАК, неактивны в реакциях постполимеризации как собственного мономера, так и мономеров другой природы. Указанные аномальные закономерности, выделяющие систему АК – каолинит из ряда большого числа других аналогичных систем, были объяснены тем, что в формируемых на поверхности

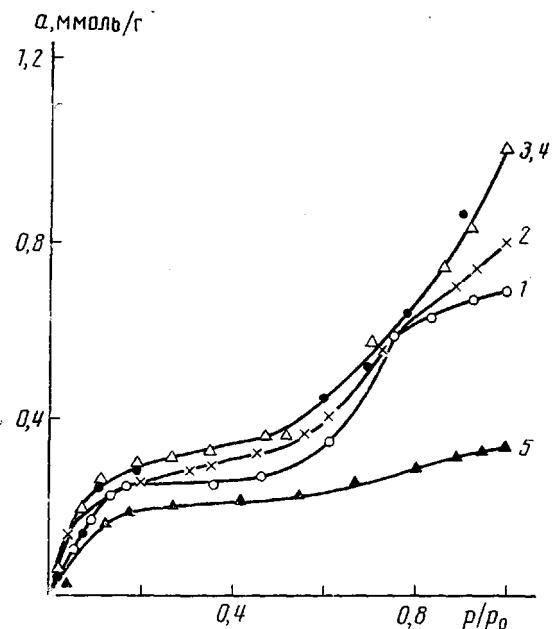


Рис. 3. Изотермы сорбции воды на каолините с 4,4% ПАК в первом (1), третьем (2), пятом (3) и шестом цикле (4), а также изотерма адсорбции на исходном каолините при 30° (5)

каолинита слоях ПАК макромолекулы связаны в более плотную структуру. В результате этого любая цепь, зарождающаяся при прямой полимеризации, автоматически попадает в «ловушку», где невозможен бимолекулярный обрыв; по тем же причинам затруднен доступ мономера к радикалу, генерированному предварительным облучением.

В настоящей работе была поставлена задача исследования структуры ПАК, полученной радиационной полимеризацией адсорбированного мономера, по способности низкомолекулярного сорбата проникать в объем полимерных слоев. В качестве сорбата выбрана вода, поскольку она разрушает водородные связи, за счет которых формируются структурные образования полимерных кислот.

Результаты измерения сорбции воды представлены на примере каолинита, содержащего 4,4% ПАК, что в принятых условиях синтеза отвечало сплошному покрытию поверхности минерала. Методика радиационной полимеризации АК, адсорбированной на каолините из газовой фазы, описана в работе [2]. Сорбционные измерения проводили на цельнопаянной стеклянной установке типа весов Мак-Бена.

Изотермы сорбции при 30, 50 и 80° на каолините с 4,4% ПАК приведены на рис. 1. Все изотермы имеют ступенчатый характер: быстрое наращивание сорбции в начале, затем плато, второй резкий подъем и участок медленного монотонного роста сорбции в конце изотермы.

Полученные изотермы нельзя отнести ни к одному из типов по известной классификации [4]. Ступенчатая форма привела к многократному пересечению изотерм. С ростом температуры область плато сокращается вплоть до вырождения при 80°. Одновременно второй подъем становится круче, а рост сорбции в конце изотермы замедляется. Для всех изотерм характерен ярко выраженный гистерезис, простирающийся вплоть до нулевых значений p/p_0 (на рис. 1 десорбционная ветвь показана для изотермы при 30°).

При взаимодействии модифицированных порошков с парами воды следует рассматривать два процесса — сорбцию слоем ПАК и адсорбцию

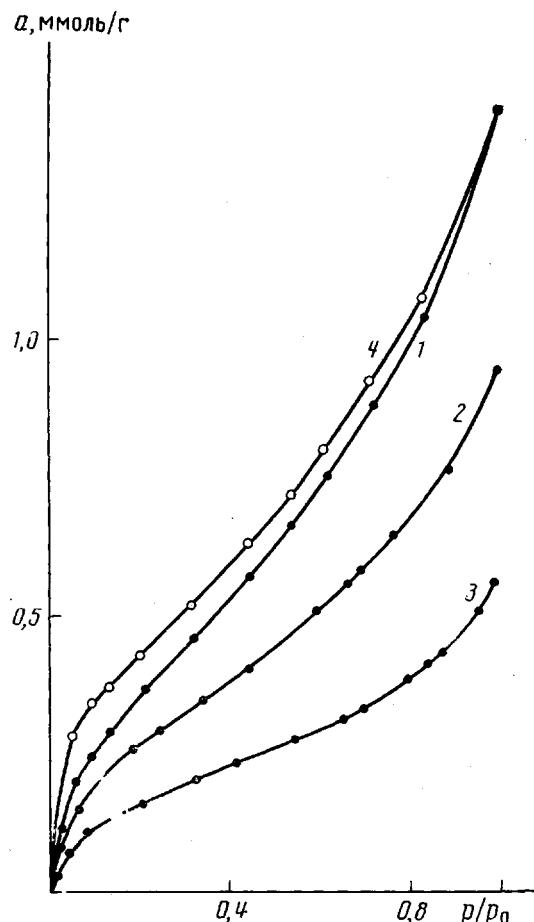


Рис. 4. Изотермы сорбции воды на каолините с 4,4% NH_4 -ПАК при 30 (1), 50 (2) и 80° (3), а также изотерма десорбции (4)

на поверхности каолинита. Относительно невысокое содержание ПАК (расчетная толщина слоя $\sim 50 \text{ \AA}$) позволяет допустить, что равновесная адсорбция воды на поверхности каолинита не зависит от сорбции на ПАК, и величина интегральной сорбции на образце аддитивна и складывается из величины адсорбции и сорбции.

Изотерма адсорбции воды на исходном каолините имеет обычный вид (рис. 1). При вычитании величин адсорбции характер разностных (парциальных) изотерм не изменяется (рис. 2). Аналогичные результаты были получены при сорбции на образцах с меньшим содержанием ПАК (0,3–1,6%), хотя поверхность каолинита покрывается в этом случае неполностью, и ограничения для адсорбции на ней в принципе могут существенно снизиться. Эти результаты могут служить косвенным подтверждением применимости принципа аддитивности для описания сорбции воды на модифицированном каолините. Ступенчатый характер изотерм, таким образом, полностью обусловлен процессами сорбции в слоях ПАК.

При повторении сорбционно-десорбционных циклов наблюдались качественные и количественные изменения изотерм рис. 3. В повторных циклах возрастают величины сорбции, причем наиболее заметно в области высоких значений p/p_0 . Протяженность плато сокращается, и изотермы постепенно принимают плавную форму. Начиная с пятого цикла

изменение изотерм прекращается. Парциальную изотерму на слое ПАК в пятом цикле (рис. 2) можно отнести к типу III по классификации работы [4]. Этот тип изотерм характерен для полимеров, сорбционная емкость которых увеличивается в процессе сорбции за счет изменений, вызванных взаимодействием сорбата с полимерной матрицей [5], что, очевидно, имеет место и в рассматриваемом случае.

На рис. 2 нанесены величины сорбции, рассчитанные по методике групповых вкладов [6]. В первом сорбционном цикле значительная часть карбоксильных групп ПАК недоступна для сорбции, но при повторении сорбционно-десорбционных циклов доступность возрастает, и расчетные значения удовлетворительно совпадают с экспериментальными.

Здесь уместно отметить, что на слое ПАК, адсорбированном на каолините из ее водных растворов, уже при первом сорбционном цикле изотерма имеет плавный вид, а экспериментальные значения сорбции совпадают с расчетными.

Структурирование ПАК осуществляется главным образом по водородным связям, а их разрушение должно сопровождаться необратимыми структурными изменениями. Исходя из этих соображений, сорбционные данные на солевой форме ПАК могли бы выявить ее структурные особенности, обусловленные взаимодействием по водородным связям.

Изотермы сорбции на образцах каолинита, содержащего 4,4% аммониевой соли ПАК, показаны на рис. 4. Рост сорбционной емкости в повторных циклах не наблюдался. Существенным, на наш взгляд, является резкое сокращение размеров гистерезиса. Парциальная изотерма на NH_4 -ПАК, приведенная на рис. 2, соответствует типу IV, характерному для сорбции воды на гидрофильных сильно полярных полимерах [5], к числу которых следует отнести аммониевую соль ПАК.

Сорбция воды в ПАК сопровождается снижением прочности Н-связей, приводящим к перестройке пространственной структуры полимера. Наличие плато на изотермах свидетельствует о том, что узлы сетки водородных связей труднодоступны для сорбата, и перестройка структуры ПАК становится возможной только при существенно высоких значениях активности пара. С ростом температуры подвижность узлов сетки возрастает, перераспределение Н-связей наступает при меньшей активности пара, и область плато сокращается. По этим же причинам при высоких температурах перестроочные процессы ускоряются и охватывают большие объемы полимерных слоев, что отражается в более крутом подъеме сорбции на участке, следующем за плато. Последний участок изотермы отвечает сорбции на ПАК со структурой, видоизмененной на предыдущих этапах сорбции. Чем глубже прошла перестройка, тем к моменту ее завершения система ближе к сорбционному равновесию. Поэтому прирост сорбции на последнем участке изотермы уменьшается с увеличением температуры, что особенно хорошо видно на изотерме при 80° (рис. 3).

Динамика изменения сорбционных свойств слоев ПАК при повторении сорбционно-десорбционных циклов показывает, что после каждого цикла полимерная структура восстанавливается неполностью и становится более рыхлой. Поэтому в каждом последующем цикле перестройка начинается при меньшей активности пара. Результатом происходящих структурных изменений становится рост доступности карбоксильных групп для сорбции и сглаживания изотерм. Вместе с тем существенного снижения размеров гистерезисной петли предельной изотермы не наблюдалось. Следовательно, сорбированные молекулы воды и после разрыхления ПАК продолжают оставаться в ловушках, выход из которых возможен только при значительном снижении активности пара.

При ионизации структура ПАК разрыхляется, что препятствует образованию недоступных для сорбата областей. При сорбции молекулы сорбата легко проникают ко всем солевым группам, а при десорбции беспрепятственно их покидают. Разрыхление структуры ПАК при иониза-

ции сопровождается резким сокращением размеров гистерезиса и трансформацией изотерм сорбции из типа III в тип IV.

Закономерности, выявленные при изучении сорбции воды, позволяют подойти к объяснению особенностей полимеризации в системе АК – каолинит. Уплотнение структуры ПАК должно сопровождаться снижением подвижности макромолекул, что, очевидно, в условиях прямой полимеризация затрудняет бимолекулярный обрыв растущих цепей. По-видимому, полимеризация осуществляется только или главным образом на поверхностях радикалах.

Прямыми следствием уплотнения структуры ПАК является недоступность радикалов в условиях постполимеризации. При разрыхлении ионизированной ПАК появляются условия для бимолекулярного обрыва растущих цепей, а радикалы, генерированные предварительным облучением, становятся доступными для протекания постполимеризации, что и наблюдалось экспериментально в работе [3].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Брук М. А., Павлов С. А. Полимеризация на поверхности твердых тел. М., 1990. 184 с.
2. Полушкин В. А., Власов А. В., Лапин В. В., Цетлин Б. Л. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 3. С. 507.
3. Полушкин В. А., Власов А. В., Лапин В. В., Цетлин Б. Л. // Высокомолек. соед. Б. 1970. Т. 21. № 12. С. 885.
4. Роджерс К. Проблемы физики и химии твердого состояния органических соединений. М., 1968. С. 229.
5. Чалых А. Е. Диффузия в полимерных системах. М., 1987. С. 214.
6. Ван-Кревелен Д. В. Свойства и химическое строение полимеров. М., 1976. С. 291.

Центральный научно-исследовательский
институт бумаги

Поступила в редакцию
25.04.90

УДК 541.64:539.3

© 1991 г. Е. Г. Лурье, Г. А. Лущейкин, Т. Н. Вахтинская

УДАРНОЕ РАЗРУШЕНИЕ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИКАРБОНАТА

Цель работы – выявление способа регулирования характеристик ударного разрушения полимерных композиций по свойствам исходных компонентов. Эксперимент по оценке ударной вязкости в широком интервале температур проведен на поликарбонате, исходном и с добавками полярного (сополимер этилена с винилацетатом) и неполярного (ПЭНП) полиолефинов. Определены температуры хрупко-пластического перехода при ударе и показана их корреляция с температурами релаксационных переходов, измеренными на тех же объектах динамическими методами. Показано, что для прогнозирования величин ударной вязкости при пластическом ударном разрушении достаточно надежна информация об упруговязких переходах в компонентах. В области хрупкого разрушения необходимы дополнительные сведения о характере адгезионного взаимодействия между матрицей и эластомерными добавками, зависящего от полярности компонентов.

Одним из основных требований, предъявляемых к конструкционным материалам, является сочетание высокого сопротивления ударному нагружению и высокой жесткости. Такая задача практически не выполнима на чистых полимерах, но достижима путем создания композиционных материалов, в частности полимер-полимерных смесей. Несмотря на многолетний опыт получения ударопрочных полимерных композиций, эта