

УДК 541.64:539.2:537.533

ОРИЕНТАЦИЯ И СВОЙСТВА СМЕСЕЙ НА ОСНОВЕ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА И ТРИОКСИЭТИЛЕНДИМЕТАКРИЛАТА ПРИ ЭЛЕКТРОННОМ ОБЛУЧЕНИИ

© 1998 г. Н. В. Ломоносова

Государственный научный центр Российской Федерации
“Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова”. Обнинский филиал
249020 Обнинск Калужской обл.

Поступила в редакцию 20.10.97 г.

Принята в печать 04.12.97 г.

Методом двулучепреломления, изометрического нагревания и ИК-дихроизма исследовано изменение молекулярной ориентации при термовытяжке высокомолекулярного полиакрилонитрила в присутствии 5–50 мас. % триоксиэтилендиметакрилата до и после облучения потоком ускоренных электронов. Степень ориентации необлученных смесей превышает степень ориентации полимера при некоторых концентрациях олигомера. Дифференциальная степень ориентации цепей полимерной матрицы в области больших степеней вытяжки не изменяется при облучении, а ориентация олигомерного компонента увеличивается. Высокие значения прочности (600–730 МПа) и модуля упругости (18–22 ГПа) ориентированных композиций обусловлены наличием в структуре каркаса из кристаллов с выпрямленными цепями полимерной матрицы, стабилизированной сшиванием при электронном облучении.

Полимер-полимерные и полимер-олигомерные смеси широко применяются для создания на их основе различных композиционных материалов, в том числе ориентированных. Однако ориентационное поведение бинарных систем изучается явно недостаточно. Немногочисленные работы, посвященные изучению ориентации смесей двух полимеров, показывают, что использование метода ИК-дихроизма в сочетании с измерениями напряжения и деформации дает информацию об ориентации в каждом компоненте и о механизме деформации в смеси [1–3]. Было установлено, что в совместимых аморфных смесях полимеров ориентация каждого компонента увеличивается с ростом степени вытяжки, но в разной степени. Сравнение значений дифференциальной ориентации компонентов смеси позволяет определить как степень молекулярного смешения или фазового разделения, так и какая из фаз является непрерывной.

Структура и фазовое состояние компонентов в бинарной системе существенно влияют на процесс ориентационной вытяжки, значение предельно достижимой ориентации и конечные свойства ориентированных композиций. Так, в работе [4] было показано, что образование твер-

доматической фазы при больших степенях вытяжки в бинарной системе высокомолекулярный ПАН ($M > 10^6$)–триоксиэтилендиметакрилат (ТГМ-3) приводит к значительному (в 2–3 раза) повышению степени ориентации по сравнению с индивидуальным полимером.

В настоящей работе исследовано ориентационное поведение бинарных смесей на основе высокомолекулярного ПАН и ТГМ-3. ПАН с $M > 10^6$ при больших степенях вытяжки образует каркас из кристаллов с выпрямленными цепями (КВЦ), появлению которого также предшествует возникновение нематической фазы [5, 6]. Цель настоящей работы заключается в изучении влияния упорядоченности полимерной матрицы типа КВЦ на процесс ориентирования и свойства системы ПАН–ТГМ-3 в необлученном и облученном состояниях.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Все исследования бинарных систем на основе ПАН с $M = 1.5 \times 10^6$ и 5–50 мас. % ТГМ-3 выполняли на пленках, полученных методом полива из раствора компонентов в общем растворителе ДМФА. Пленки сушили до постоянной массы при 373 К и подвергали одноосной вытяжке при 433 К.

В использованном диапазоне концентраций олигомера (5–50 мас. %) при комнатной температуре компоненты системы являются ограниченно совместимыми.

Исходные и ориентированные образцы облучали потоком ускоренных электронов (ток в пучке 1 мА, энергия 600 кэВ) в инертной атмосфере в интервале поглощенных доз 0–200 кГр.

Степень молекулярной ориентации образцов оценивали по величине ДЛП Δn [7], величине напряжений σ_{\max}^1 в максимуме на диаграммах изометрического нагревания [8] и величине $\cos^2 \theta = (2 - R)/(2 + R)$ (σ -поляризация) и $\cos^2 \theta = R/(R + 2)$ (π -поляризация), где $R = D_{||}/D_{\perp}$ – дихроичное отношение характеристических полос поглощения в поляризованных ИК-спектрах [9]. Степень ориентации полимерной матрицы определяли по полосам поглощения 2940 см⁻¹ (асимметричные валентные колебания групп CH₂ основной цепи, σ -поляризация), 2237 см⁻¹ (валентные колебания групп CN, σ -поляризация) и 1247 см⁻¹ (веерные колебания групп CH, π -поляризация). Последняя полоса является аморфно-чувствительной [6]. Ориентацию олигомерного компонента оценивали по полосам поглощения 1640 и 820 см⁻¹, соответствующих колебаниям двойной связи C=C и метакрилатных групп в ОЭА [10].

Спектрометрические измерения выполняли на спектрофотометре "Specord M-80". Погрешность измерений оптической плотности D в области 800–1000 см⁻¹ для метакриловых эфиров составляла 3–5%. Возможность изменения фонового поглощения при смене положения поляризатора (от 0 до 90°) коррелировали аттенюатором.

Показатели механических свойств (прочность на растяжение σ_p , модуль упругости E и относительное удлинение при разрыве ϵ_p) определяли из диаграмм растяжения, полученных с помощью автоматизированной установки УМИВ-3 [11]. Погрешность в определении силы и деформации на этой установке ~1%. О термомеханических свойствах исследуемых систем судили по изменению температур размягчения $T_{\text{разм}}^{\text{ч}}$ и максимумов на диаграммах изометрического нагревания.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В ИК-спектрах изотропных и ориентированных образцов исследуемых смесей в необлученном и облученном состояниях характеристические полосы поглощения наблюдаются при тех же волновых числах, что и для индивидуальных

веществ. Следовательно, ПАН и олигомер ТГМ-3 образуют систему, в которой один из компонентов как дисперсная фаза внедрен в непрерывную фазу или матрицу другого компонента (ПАН).

По данным ИК-дихроизма ориентация основной цепи как в чистом ПАН, так и в его смесях с олигомером в необлученных образцах проходит в две стадии. Первая стадия, связанная собственно с ориентацией макромолекул полимера, проходит быстро и завершается после достижения $\lambda \approx 4–6$. При дальнейшем увеличении степени вытяжки величина $\cos^2 \theta$ не изменяется, хотя изменения внутренней молекулярной структуры в данной области вытяжек продолжают накапливаться. Это непосредственно подтверждается увеличением интенсивности полосы поглощения 2237 см⁻¹ для сильно вытянутых образцов. Вторая стадия ориентации обусловлена улучшением межмолекулярной упаковки в исследуемых системах. Косвенное доказательство дальнейшего совершенствования структуры при больших степенях вытяжки дают данные изометрического нагревания и результаты измерения модуля упругости, подробное обсуждение которых приводится ниже.

Аналогичная зависимость с насыщением при больших степенях вытяжки также наблюдается для факторов ориентации олигомерного компонента. Фактор ориентации $\cos^2 \theta$, характеризующий ориентацию групп CH₂ основной цепи полимерной матрицы, достигает в области насыщения значений 0.55–0.58, тогда как для олигомера – 0.37–0.41. Когда растягиваются ограниченно совместимые смеси, компонент, составляющий непрерывную фазу (ПАН), всегда ориентируется в большей степени, чем компонент в дисперсной фазе, безотносительно к тому, какой из компонентов преобладает в смеси.

На рис. 1 представлены экспериментальные зависимости фактора ориентации $\cos^2 \theta$ от концентрации олигомера в необлученных образцах смесей с различной степенью вытяжки. Следует отметить, что для двух концентраций олигомера (5 и 50 мас. %) значения $\cos^2 \theta$ во всем исследованном интервале λ превышают соответствующие значения для ориентации основной цепи чистого ПАН. При этом опытные значения $\cos^2 \theta$ групп CH₂ в образцах смесей ПАН–ТГМ-3 превышают значения, полученные с использованием простой аддитивной модели дихроизма. Отклонения от аддитивности могут быть результатом более совершенной межмолекулярной упаковки и увеличения эффективной жесткости полимерных

цепей при вытяжке их в присутствии олигомера. Это подтверждается приведенной на рис. 2 зависимостью $\cos^2 \theta$ (дихроичное отношение полосы поглощения 2237 см^{-1}) от степени вытяжки для чистого ПАН и смеси состава ПАН + 50 мас. % ТГМ-3. Существенное усиление межмолекулярного взаимодействия в смесях ПАН с олигомером происходит уже при добавлении 5 мас. % ТГМ-3. Увеличение содержания олигомера в смеси практически не влияет на достигнутый уровень межмолекулярного порядка в сильно вытянутых образцах ($\cos^2 \theta = 0.79-0.83$).

Как показано на рис. 1, ориентация олигомерного компонента в смеси также слабо зависит от количества олигомера в системе. Значения $\cos^2 \theta$, характеризующие ориентацию алифатической цепи и ориентацию метакрилатных групп в олигомере до облучения системы, практически не отличаются друг от друга и сравнительно невелики (0.37–0.41).

Результаты измерения суммарной степени ориентации в необлученных смесях, полученные с помощью методов ДЛП и изометрического нагревания, показаны на рис. 3. При заданной концентрации олигомера степень молекулярной ориентации (Δn и σ_{\max}^1) увеличивается с ростом вытяжки во всем диапазоне λ . Суммарная степень ориентации в отличие от дифференциальной ориентации цепей полимерной матрицы имеет более высокие по сравнению с индивидуальным полимером значения Δn и σ_{\max}^1 только для сильно вытянутых образцов при малом содержании олигомера в смеси. Повышение значений Δn в данной области составов и степеней вытяжки, вероятно, обусловлено возникновением специфического взаимодействия олигомера с молекулярной цепью полимерной матрицы, которое, не меняя заметным образом ее конформационных свойств, приводит к значительному изменению анизотропии поляризуемости мономерного звена и, следовательно, анизотропии поляризуемости сегмента.

Об образовании структуры с более совершенной межмолекулярной упорядоченностью в ориентированных бинарных смесях также свидетельствует существенное повышение $T_{\text{размягч}}$ на диаграммах изометрического нагревания (таблица). Диаграммы изометрического нагревания образцов исследуемых смесей имеют два максимума, как и в чистом ПАН. Первый максимум σ_{\max}^1 в области 420 К обусловлен молекулярной ориентацией в образцах. В соответствии с критерием

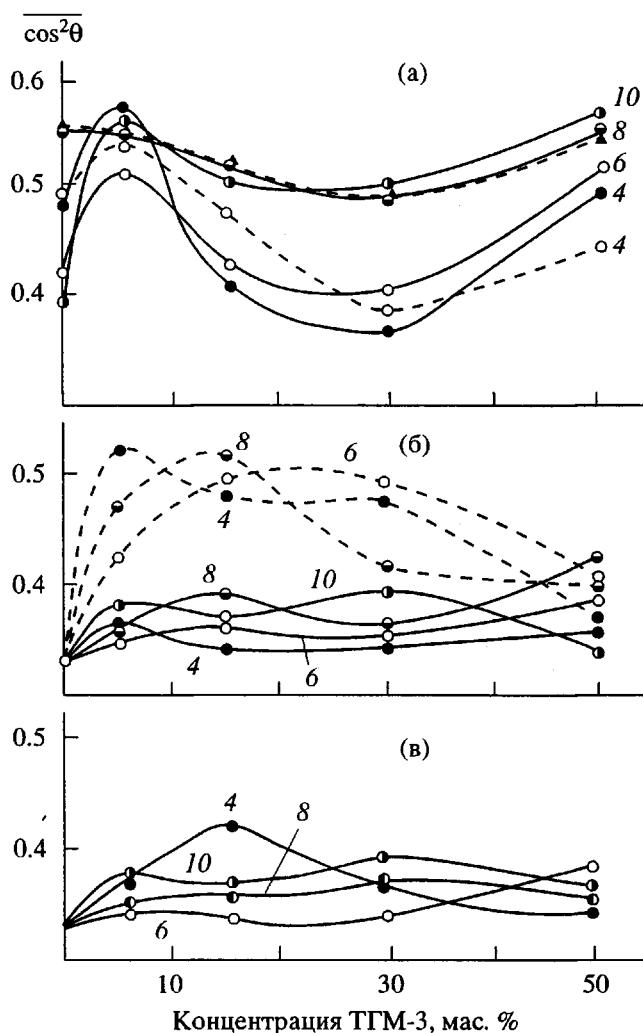


Рис. 1. Зависимость дифференциальной ориентации групп CH_2 основной цепи полимерной матрицы (а), алифатической цепи (б) и метакрилатных групп (в) олигомера в бинарной смеси ПАН-ТГМ-3. Цифры у кривых – степень вытяжки. Штриховые кривые – образцы, облученные дозой 123 кГр.

Keller [12] возникновение второго максимума σ_{\max}^2 на диаграммах изометрического нагревания при температурах 570–600 К, близких к равновесной температуре плавления ПАН ($T_{\text{пп}} = 590$ К), вызвано образованием каркаса из КВЦ. Вероятность роста КВЦ повышается с увеличением степени вытяжки, что подтверждается высокими значениями модуля упругости как для чистого ПАН, так и для его смесей с олигомером (таблица). Резкое увеличение модуля упругости в образцах смесей происходит после достижения $\lambda = 6$, что также свидетельствует об изменении фазового

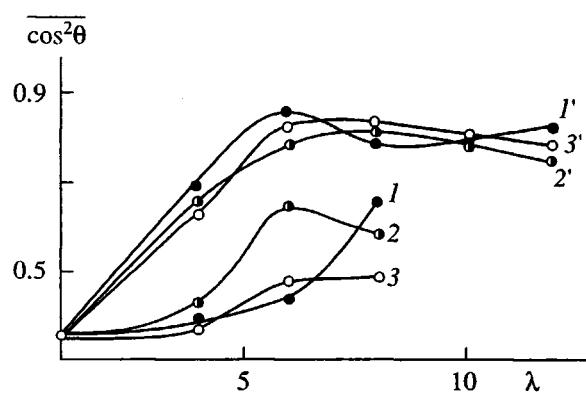


Рис. 2. Зависимость степени ориентации групп CN от степени вытяжки в необлученных образцах ПАН (1) и смеси ПАН + 50 мас. % ТГМ-3 (1') и в образцах, облученных дозами 123 (2, 2') и 201 кГр (3, 3').

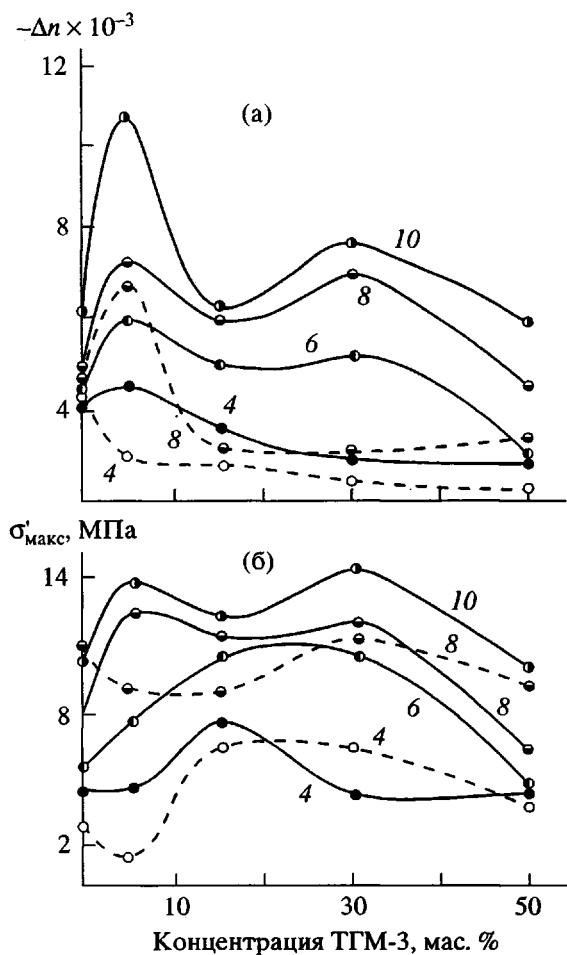


Рис. 3. Зависимость суммарной степени ориентации Δl (а) и $\sigma'_{\text{макс}}$ (б) от концентрации олигомера в необлученных (сплошные кривые) и облученных дозой 123 кГр (штриховые) в системе ПАН-ТГМ-3. Цифры у кривых – степень вытяжки.

состояния системы в области больших степеней вытяжки. Следовательно, при термовытяжке ПАН в присутствии олигомера при больших λ также образуется каркас из КВЦ.

Для сильно вытянутых необлученных образцов смесей величина напряжений во втором максимуме $\sigma'_{\text{макс}}^2$ диаграммах изометрического нагревания в 1.7–2.2 раза меньше значений $\sigma'_{\text{макс}}^1$ независимо от количества олигомера в смеси. Однако скорость нарастания величины $\sigma'_{\text{макс}}^2$ в области больших λ выше скорости нарастания $\sigma'_{\text{макс}}^1$ и лучше коррелирует с увеличением прочности и модуля упругости в области больших степеней вытяжки, где степень дифференциальной ориентации основной цепи полимерной матрицы перестает зависеть от степени вытяжки.

Электронное облучение предварительно ориентированных пленок смесей ПАН-ТГМ-3 приводит к увеличению дифференциальной ориентации групп CH_2 и CN в макромолекулах полимерной матрицы только в области малых степеней вытяжки ($\lambda < 6$) и содержании олигомера до 30 мас. % (рис. 1 и 2). Дифференциальная ориентация этих же групп в сильно вытянутых образцах исследуемых систем практически не изменяется при электронном облучении.

На рис. 4 представлена зависимость степени конверсии двойных связей C=C от концентрации олигомера в предварительно вытянутых образцах, облученных дозой 123 кГр. Видно, что с повышением степени вытяжки степень конверсии возрастает и экстремально зависит от количества олигомера в смеси с максимумом значений при 30 мас. %. Образование трехмерной сетки полимера ТГМ-3 приводит к увеличению дифференциальной ориентации неполимеризованных двойных связей алифатической цепи (рис. 1б) и ориентации метакрилатных групп олигомера, что обусловлено появлением сегментальной ориентации фрагментов цепей, примыкающих к узлу сетки. Сравнивая результаты, приведенные на рис. 1б и рис. 4, можно заметить, что изменение ориентации олигомерного компонента при облучении довольно хорошо коррелирует с изменением степени конверсии, т.е. с плотностью образующейся трехмерной сетки. Возможность сегментальной ориентации в трехмерных полимерных сетках теоретически и экспериментально показана в работе [13].

Физико-механические свойства систем на основе ПАН и олигомера ТГМ-3

Количество ТГМ-3, мас. %	λ	$D = 0 \text{ кГр}$				$D = 123 \text{ кГр}$				$D = 201 \text{ кГр}$			
		$T_{\text{размгч}}, \text{К}$	$\sigma_p, \text{МПа}$	$E, \text{ГПа}$	$\varepsilon_p, \%$	$T_{\text{размгч}}, \text{К}$	$\sigma_p, \text{МПа}$	$E, \text{ГПа}$	$\varepsilon_p, \%$	$T_{\text{размгч}}, \text{К}$	$\sigma_p, \text{МПа}$	$E, \text{ГПа}$	$\varepsilon_p, \%$
0	1	—	51.7	2.1	9.8	—	96.8	3.7	9.7	—	87.3	3.4	7.8
4	4	352	181.1	5.2	9.4	381	346.3	6.5	15.7	380	299.1	8.2	15.1
6	6	347	230.7	5.4	17.9	353	555.6	10.7	11.9	338	456.4	12.1	10.3
8	8	347	548.3	11.7	11.1	338	799.4	17.6	11.6	332	478.7	13.2	12.5
10	10	342	633.4	12.9	11.2	341	1053.5	22.3	10.1	339	591.3	15.5	10.0
5	1	—	87.1	3.3	7.2	—	102.6	4.1	6.5	—	76.2	4.3	2.3
4	4	387	293.2	7.9	9.8	401	332.0	9.6	9.3	407	155.1	7.0	5.6
6	6	385	337.2	9.2	8.9	402	469.9	9.8	7.1	402	363.5	7.5	6.4
8	8	370	461.5	9.7	8.4	388	530.6	12.3	7.2	403	359.0	13.6	6.8
10	10	377	534.6	10.6	10.0	393	723.0	20.7	8.4	399	384.2	14.4	9.0
15	1	—	71.4	2.7	12.7	—	56.2	3.2	2.7	—	54.9	3.6	2.2
4	4	406	298.3	8.3	8.3	412	325.5	9.0	10.5	421	208.3	6.8	7.2
6	6	403	303.0	9.0	8.5	411	348.9	10.1	8.8	403	308.4	9.7	9.1
8	8	403	309.0	9.8	8.0	409	496.5	12.2	9.6	411	496.0	12.6	8.5
10	10	409	492.1	12.2	8.1	409	581.3	19.9	8.7	408	528.9	13.8	7.4
30	1	—	83.4	3.0	5.9	—	127.5	4.3	9.0	—	86.6	3.3	6.8
4	4	407	228.5	6.1	12.1	409	351.2	9.5	9.0	410	188.7	8.1	6.0
6	6	391	426.3	8.8	9.5	398	360.1	11.2	8.2	405	362.1	10.7	9.2
8	8	408	573.6	10.2	8.3	412	667.1	18.3	8.5	412	388.5	10.2	10.5
10	10	402	595.2	15.5	9.2	407	736.1	19.6	6.6	413	440.3	11.7	9.9
50	1	—	59.6	2.4	13.8	—	61.3	2.9	1.8	—	46.4	3.1	1.6
4	4	404	270.6	8.4	8.4	430	279.4	6.9	8.6	423	255.1	8.5	7.6
6	6	404	338.1	9.1	10.5	415	319.9	8.3	9.5	422	311.6	9.0	8.9
8	8	400	532.1	12.4	10.7	414	499.5	12.1	9.2	421	420.6	14.8	9.4
10	10	402	740.1	14.9	10.6	407	629.0	18.3	7.2	416	512.9	18.8	7.3

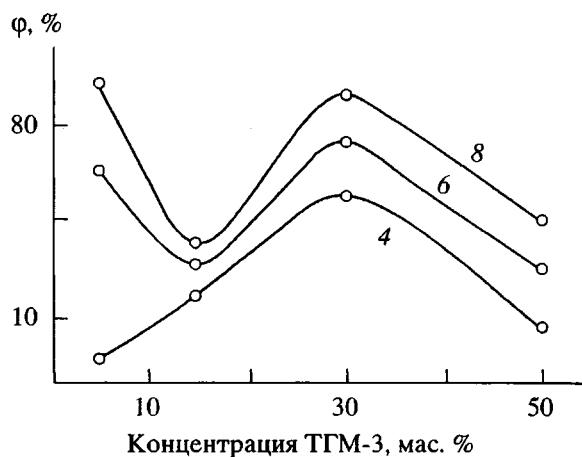


Рис. 4. Зависимость степени конверсии двойных связей от концентрации олигомера в отверженной дозой 123 кГр системе ПАН-ТГМ-3. Цифры у кривых – степень вытяжки.

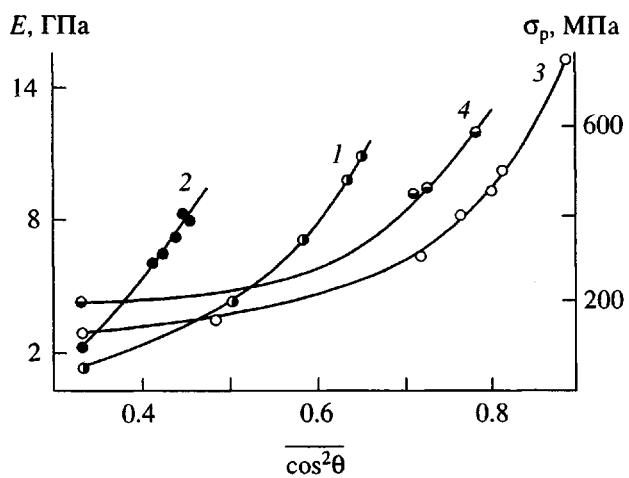


Рис. 5. Зависимость прочности (1, 2) и модуля упругости (3, 4) от дифференциальной ориентации CN-групп ($\cos^2 \theta$) исходных (1, 3) и облученных дозой 123 кГр (2, 4) образцов смеси ПАН + + 30 мас. % ТГМ-3.

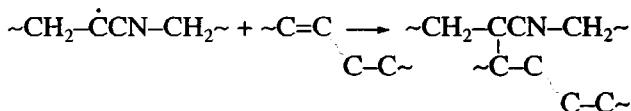
Как следует из данных, приведенных на рис. 3, суммарная степень ориентации (Δn и σ_{\max}^1) уменьшается при облучении бинарных смесей. Однако, как показывают данные изометрического нагревания, при облучении увеличивается величина напряжений во втором максимуме. В области больших степеней вытяжки ($\lambda > 6$) значения σ_{\max}^2 и σ_{\max}^1 становятся практически одинаковыми. Это обусловлено тем, что образование трех-

мерной сетки вызывает стабилизацию каркаса из КВЦ в матрице полимера, вследствие чего температура плавления каркаса из КВЦ, стабилизированного химической сшивкой, должна повышаться. Это экспериментально доказано более высокой температурой (630–640 К) появления второго максимума на диаграммах изотермического нагревания сильно ориентированных отверженных композиций.

Как следует из данных, приведенных в таблице, прочность и модуль упругости необлученных и облученных образцов индивидуального полимера и смесей увеличиваются с ростом степени вытяжки. Зависимость показателей механических свойств от концентрации олигомера в необлученных образцах с одинаковой степенью вытяжки соответствует зависимости дифференциальной степени ориентации групп CH_2 основной цепи полимера. Таким образом, механические свойства необлученных смесей определяются свойствами ориентированной полимерной матрицы.

При электронном облучении ПАН и исследуемых смесей дозой 123 кГр наблюдается значительное повышение прочности и модуля упругости изотропных и ориентированных образцов. Это связано с образованием сшитой структуры в образцах, которая представляет собой частично проникающие сетки, образующиеся при радиационной полимеризации олигомера и сшивании ПАН молекулами олигомера.

Согласно литературным данным [14], при облучении ПАН потоком ускоренных электронов появляются радикалы типа $\sim \text{CH}_2 - \dot{\text{C}}\text{CN} - \text{CH}_2 \sim$. При радиационной полимеризации олигомера в полимерной матрице уже на ранней стадии облучения образуется полимер ТГМ-3 с достаточно длинными кинетическими цепями и значительной концентрацией подвешенных двойных связей (рис. 4). Сшивание ПАН молекулами олигомера происходит в результате взаимодействия полимерного радикала с подвешенной двойной связью



В облученных ориентированных образцах смесей подвешенные двойные связи C=C имеют сравнительно высокую степень ориентации (рис. 1б), что увеличивает вероятность межмолекулярного сшивания. Это в свою очередь способствует более эффективной стабилизации каркаса из КВЦ в полимерной матрице и улучшению физико-механических свойств композиционных материалов.

Представленные на рис. 5 данные свидетельствуют, во-первых, о резком росте модуля упругости смеси в области вытяжек, связанной с совершенствованием межмолекулярной упаковки

($\cos^2\theta$ полосы поглощения $2237 \text{ cm}^{-1} > 0.7$). Во-вторых, облученные образцы смеси обладают более высокими механическими свойствами по сравнению с необлученными с той же степенью ориентации. Как было показано выше, дифференциальная ориентация основной цепи полимерной матрицы в области больших λ не изменяется при облучении системы в указанном интервале поглощенных доз. Таким образом, наблюдаемое при облучении повышение прочности и модуля упругости в сильно ориентированных образцах композиций вызвано образованием сетчатой структуры, фиксирующей каркас из КВЦ в полимерной матрице. Ориентированные композиционные материалы характеризуются неаддитивностью показателей физико-механических свойств.

Дальнейшее увеличение поглощенной дозы приводит к уменьшению как степени ориентации, так и характеристик механических свойств, что объясняется существенным влиянием продуктов радиационной деструкции в обоих компонентах исследуемых систем.

Представленные результаты показывают, что термовытяжка ПАН в присутствии ненасыщенного олигомера приводит к более высоким степеням ориентации по сравнению с индивидуальным полимером при некоторых значениях концентрации олигомера. При термовытяжке высокомолекулярного ПАН в присутствии ОЭА при больших степенях вытяжки также образуется каркас из КВЦ. Электронное облучение смесей ПАН-ТГМ-3 практически не влияет на величину дифференциальной ориентации цепей полимерной матрицы в области больших степеней вытяжки и приводит к увеличению ориентации молекул олигомерного компонента.

Высокие значения прочности (600–730 МПа) и модуля упругости (18–20 ГПа) исследованных композиций в области больших степеней вытяжки объясняются увеличением числа одновременно нагружаемых цепей макромолекул полимерной матрицы и затруднением изменения их конформаций. Последнее происходит вследствие резкого усиления межмолекулярного взаимодействия, обусловленного изменением фазового состояния в результате образования каркаса из КВЦ, стабилизированного химической сшивкой.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Onogi S., Asada T., Tanaka A. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1969. V. 7. № 1. P. 171.
2. Hubbell D.S., Cooper S.L. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1977. V. 15. № 7. P. 1143.
3. Wang L.H., Porter R.S. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1983. V. 21. № 9. P. 1815.
4. Ломоносова Н.В. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 6. С. 48.
5. Добрецов С.Л., Ломоносова Н.В., Стельмах В.П., Френкель С.Я. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 5. С. 1143.
6. Ломоносова Н.В., Добрецов С.Л. // Структура и свойства сверхвысокомолекулярных полимеров. М.: НИИТЭХим, 1988.
7. Стейн Р. // Новейшие методы исследования полимеров / Под ред. Ки Б. М.: Мир, 1966. С. 131.
8. Рудаков А.П., Семенов Н.А. // Механика полимеров. 1965. № 3. С. 135.
9. Эллиот А. // Инфракрасные спектры и структура полимеров. М.: Мир, 1972.
10. Семенова Г.Г., Храмова Т.С. // Справочник по физикохимии полимеров. Киев, 1985. Т. 3.
11. Добрецов С.Л., Темниковский В.А., Куриленко А.И. // Механика полимеров. 1966. № 5. С. 944.
12. Keller A. // 5th Europhys. Conf. on Macromolecular Physics. Budapest, 1976. P. 130.
13. Erman B., Monnerie L. // Macromolecules. 1985. V. 18. № 10. P. 1985.
14. Пшежецкий С.Я., Котов А.Г., Милинчук В.К. // ЭПР свободных радикалов в радиационной химии. М.: Химия, 1972.

**Orientation and Properties of the Blends
of High-Molecular-Mass Poly(acrylonitrile)
with Trihydroxyethylenedimethacrylate under Electron Irradiation**

N. V. Lomonosova

*Obninsk Division, Karpov Institute of Physical Chemistry, State Research Center of the Russian Federation,
Obninsk, Kaluzhskaya oblast, 249020 Russia*

Abstract—Molecular orientation of the drawn blends of high-molecular-mass poly(acrylonitrile) containing 5–50 wt % of trihydroxyethylenedimethacrylate and a change in the orientation of the drawn samples upon irradiation with accelerated electrons was studied by methods of birefringence, isometric heating, and IR dichroism. The degree of orientation of the unirradiated blends containing certain amounts of oligomer exceeds that of the individual polymer. In the region of large drawing ratios, the differential degree of orientation of the polymer matrix is not affected by the irradiation, while the orientation of the oligomer component increases. High values of the strength (600–730 MPa) and the elastic modulus (18–22 GPa) of the oriented compositions are due to the presence of a crystalline skeleton formed by unfolded chains of the polymer matrix stabilized by the electron irradiation induced cross-linking.