

ВЛИЯНИЕ ПРИВИВКИ ПОЛИСТИРОЛА НА НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ОРИЕНТИРОВАННОГО ПОЛИЭТИЛЕНА

Т. Э. Липатова, Ю. С. Липатов, Н. Л. Тутаева

В настоящее время привитые полимеры привлекают внимание все большего числа исследователей. Это связано с тем, что прививка различных мономеров на полимеры позволяет менять их свойства в очень широком диапазоне. Существует очень много различных способов синтеза привитых полимеров под влиянием физических, химических и механических воздействий. Однако до последнего времени свойства привитых полимеров исследовались мало [1]. По существу, систематические исследования свойств привитых полимеров начаты только Каргиним с сотрудниками [2—5]. С другой стороны, известно, что существенное изменение свойств полимерных материалов может быть достигнуто в результате механических воздействий на полимер, например при ориентации. Ориентированные полимеры имеют очень широкое применение в промышленности. В связи с этим исследование ориентированных полимеров представляет большой научный и практический интерес. Свойства ориентированных полимеров рассмотрены в работе [6]. Однако до настоящего времени не исследовался вопрос о влиянии прививок на свойства ориентированных полимеров. Следует ожидать, что ориентация полимера, на котором осуществляется прививка, внесет свою специфику в свойства привитого полимера по сравнению со свойствами привитого неориентированного полимера.

В настоящей работе было исследовано влияние прививки стирола на некоторые свойства ориентированного полиэтилена.

Методика эксперимента

Имеется ряд работ, посвященных исследованию привитой полимеризации стирола с полиэтиленом [7—9]. Мы использовали метод прививки, предложенный в работе Остера [9].

Полиэтиленовую пленку (промышленный упаковочный материал) отмывали в бензole и высушивали в вакууме. Стирол (промышленный продукт) очищали обычными методами, высушивали хлористым кальцием и перегоняли в вакууме. В перегнанный стирол добавляли ингибитор, и стирол хранили в темной посуде. Каждый раз нужное для опыта количество стирола перегоняли на холода в вакууме в стеклянной гребенке в отдельную ампулу, которую затем отрезали, а стирол переливали в ампулу для проведения опыта (рис. 1). Бензол высушивали и перегоняли. Бензофенон высаживали из раствора в метаноле дистиллированной водой, затем промывали и высушивали в эксикаторе над хлористым кальцием. Ориентацию полиэтиленовой пленки осуществляли вытяжкой при комнатной температуре до 435—460 % от длины исходного образца. Толщина вытянутых пленок составляла 0,004—0,0044 см. Прививку стирола на ориентированный полиэтилен осуществляли в вакууме (10^{-3} мм) в кварцевой ампуле при действии ультрафиолетового излучения; источником света служила лампа ПРК-2, время экспозиции 10 мин., расстояние от

лампы ~ 7 см. Для того чтобы не подвергать пленку большой дозе облучения, прививку производили в присутствии сенсибилизатора (бензофенона). Бензофенон вводили до опыта в растянутую полиэтиленовую пленку, жестко закрепленную на стеклянной рамке при выдерживании ее в 3%-ном растворе бензофенона в бензоле в течение 15 мин. Пленку высушивали от бензола в вакууме. После высушивания неоднократно проверяли величину двойного лучепреломления пленки. Было установлено, что в результате указанной обработки она уменьшается не более чем на 5% от исходной величины. Для того чтобы избежать гомополимеризации стирола, пленку с бензофеноном на жесткой рамке сначала подвергали облучению в ампуле *Б* (см. рис. 1), а затем к ней в вакууме приливали из ампулы *А* дегазированный стирол. Затем ампулу отпаявали по вакуумной перетяжке *В*. Прививку проводили при 25° для того чтобы не нарушить ориентацию полиэтилена за счет усадки его при повышенной температуре. Привитую полиэтиленовую пленку отмывали от мономера и, возможно, образовавшегося гомополимера стирола бензolem и высушивали в вакууме до постоянного веса. Количество привитого полистирола определяли весовым методом. Величину прививки (в %) вычисляли как отношение веса привитого стирола к начальному весу пленки.

Для полученных привитых образцов определяли величину двойного лучепреломления на полярископе-поляриметре ПКС-56 и исследовали величину усадок в зависимости от температуры методом, описанным в работе [10].

Результаты измерений

Данные о зависимости величины двойного лучепреломления от количества привитого полистирола приведены в таблице.

Зависимость двойного лучепреломления ориентированного полиэтилена от количества привитого полистирола

Количество привитого полистирола, %	Двойное лучепреломление	Количество привитого полистирола, %	Двойное лучепреломление
0 ¹	0	9,2	0,00344
0	0,00263	12,3	0,00379
4	0,00394	18,3	0,00833
7	0,00634	142,0	0,00199

¹ Неориентированная пленка (до вытяжки).

Из таблицы видно, что величина двойного лучепреломления имеет максимальное значение при 7% привитого полистирола, затем резко уменьшается при 9,2%; при 12,3% привитого полистирола величина двойного лучепреломления несколько возрастает, а при 18,3% достигает наибольшей величины.

Результаты исследования усадок привитых ориентированных образцов приведены на рис. 2, 3 и 4. На рис. 2 приведены кривые зависимости изменения длины усадок образцов с различным количеством привитого полистирола от температуры. По этим кривым рассчитаны величины уса-

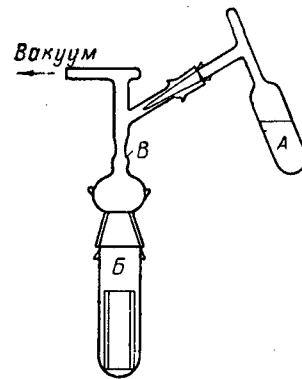


Рис. 1.

док, наблюдающихся в интервале температур 50—60, 60—70, 70—80, 80—90°. На рис. 3 приведены зависимости величин усадок в указанных температурных интервалах от количества привитого полистирола. Из рис. 2 видно, что прививка полистирола тормозит сокращение полиэтилена при нагревании. Только при 4% привитого полистирола в темпера-

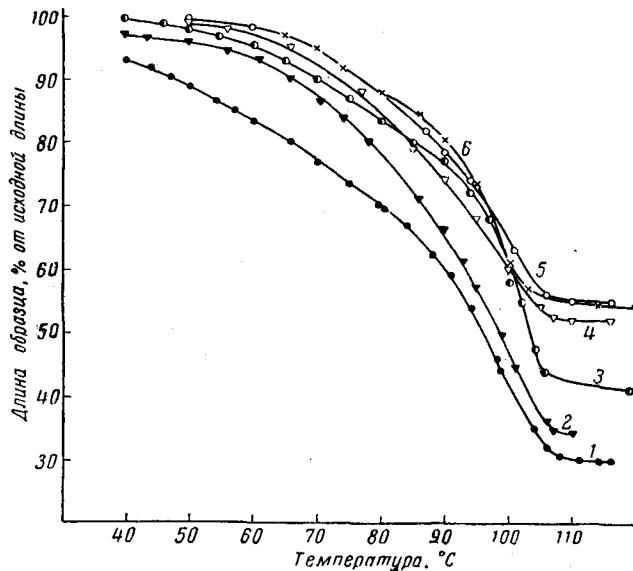


Рис. 2. Зависимость длины образцов с различным содержанием привитого полистирола от температуры:
1 — ориентированный полиэтилен, 2 — 4%; 3 — 7%; 4 — 9.2%; 5 — 12.3%; 6 — 18.3% полистирола

турных интервалах 70—80 и 80—90°, т. е. при температурах выше температуры стеклования полистирола, полистирол несколько увеличивает усадку. На рис. 4 приведена кривая зависимости усадки образца, содер-

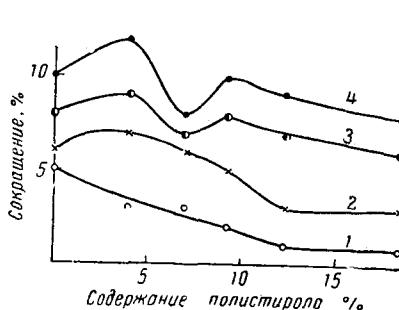
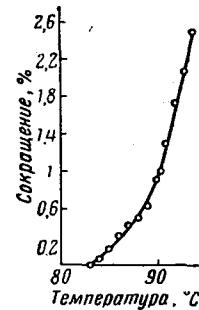


Рис. 3. Зависимость величины усадок в интервалах температур от количества привитого полистирола:
1 — 50—60°; 2 — 60—70°; 3 — 70—80°; 4 — 80—90°

Рис. 4. Зависимость усадки образца, содержащего 142% привитого полистирола, от температуры



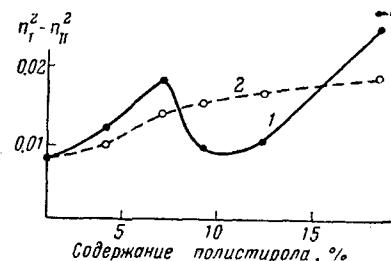
жащего 142% привитого полистирола, от температуры. Из кривой видно, что образец начинает сокращаться только при температуре выше температуры стеклования полистирола.

Обсуждение результатов

Полученная нами зависимость величины двойного лучепреломления от количества привитого полистирола может быть объяснена в предположении, что двойное лучепреломление, избыточное по сравнению с двойным лучепреломлением исходного ориентированного образца, имеет палочковую природу [11]. Как показано в работе [12], при вытяжке образцов полиэтилена в них возникают субмикропустоты и субмикротрешины размерами порядка сотен ангстрем. Мы предположили, что прививка полистирола происходит именно в этих субмикропустотах. Такое предположение соответствует представлениям Каргина и сотрудников [3] о том, что в привитых полимерах существуют микрообласти, в которых происходит самопроизвольный отбор участков цепей одинаковой химиче-

Рис. 5. Зависимость $n_1^2 - n_{II}^2$ от количества привитого полистирола.

1 — величины, рассчитанные из экспериментальных данных; 2 — величины, рассчитанные по формуле Винера



ской природы. При исследовании прививки метилметакрилата на амилоузу Каргиным и сотр. высказано предположение о существовании определенной направленности прививки полиметилметакрилатных цепей из-за влияния ранее привитых макромолекул на последующие элементарные акты полимеризации. Очень вероятно, что аналогичное явление имеет место и при прививке полистирола на ориентированный полиэтилен. При относительно небольших количествах привитого полистирола (4—7%) происходит частичное заполнение субмикропустот, ориентированных по направлению вытяжки полиэтилена привитым полимером. При этом величина двойного лучепреломления возрастает за счет увеличения объемной доли привитого полимера согласно теории Винера [11], дающей качественную зависимость величины палочкового двойного лучепреломления от показателя преломления среды и второго компонента и их объемных долей.

На рис. 5 приведена кривая зависимости $n_1^2 - n_{II}^2$ от количества привитого полистирола, рассчитанная из экспериментально определенных значений $\Delta n = n_1 - n_{II}$, где n_1 и n_{II} — показатели преломления необыкновенного и обычного лучей. Расчет проводили следующим образом:

$$n_1 = \Delta n + n_{II}; \quad n_1^2 = \Delta n^2 + 2\Delta n n_{II} + n_{II}^2,$$

отсюда

$$n_1^2 - n_{II}^2 = \Delta n^2 + 2\Delta n n_{II}.$$

Величиной Δn^2 можно пренебречь вследствие ее малости. Тогда

$$n_1^2 - n_{II}^2 = 2\Delta n n_{II}.$$

Величину Δn определяли экспериментально. Величину n_{II} заменили величиной $n_{cp} = v_{ct}n_{ct} + v_{pe}n_{pe}$, где v_{ct} , v_{pe} — объемные доли полистирола и полиэтилена в привитом образце, соответственно, и n_{ct} и n_{pe} — показатели преломления полистирола и полиэтилена. Таким образом,

$$n_1^2 - n_{II}^2 = 2\Delta n n_{cp}.$$

Показатель преломления полиэтилена принимали равным 1,52, а полистирола — 1,59 [12]. Пунктирная кривая на рис. 5 представляет зависимость величины $n_1^2 - n_{II}^2$, рассчитанной по формуле Винера с учетом исходной величины $n_1^2 - n_{II}^2$ для ориентированного полиэтилена. Для области содержания привитого полистирола, равного 4—7%, величины, рассчитанные по уравнению Винера, удовлетворительно согласуются с величинами, рассчитанными из экспериментальных данных.

При содержании привитого полистирола выше 7% (9,2%) происходит, как мы полагаем, дальнейший рост микрообластей, заполненных полистиролом, за счет разрушения вторичных структур, существующих в полиэтилене, и связанной с этим частичной дезориентацией цепей. Вследствие этого уменьшается двойное лучепреломление среды и, следовательно, всего образца. При дальнейшем увеличении количества привитого полистирола происходит наложение двух эффектов — дальнейшей дезориентации полиэтиленовых цепей за счет их раздвижения растущими областями полистирола и эффекта, связанного с увеличением объемной доли полистирола в среде полиэтилена. Вследствие этого величина двойного лучепреломления опять возрастает. Однако это возрастание, вероятно, должно иметь предел.

Действительно, при прививке 142% полистирола величина двойного лучепреломления привитого образца равна 0,00199.

Приведенные выше соображения позволяют также объяснить зависимость длины образцов с разным содержанием привитого полистирола от температуры. При температурах ниже температуры стеклования полистирола ($50 - 60^\circ$) прививка его тормозит сокращение полиэтиленовой пленки (рис. 3). При температурах, близких к температуре стеклования полистирола, при небольших его количествах (4%) усадка образцов несколько больше, чем исходной ориентированной пленки. Вероятно логично предположить, что при небольшом количестве привитого полистирола субмикропустоты в полиэтилене еще не заполнены, и полистирольные цепи в них находятся в напряженном состоянии, что способствует усадке образца. При 7% привитого полистирола субмикропустоты достаточно плотно заполнены привитым полимером, что приводит к максимальному торможению усадки полиэтиленовой пленки. Минимум на кривых зависимости усадок от количества привитого полистирола отвечает максимуму на кривой зависимости двойного лучепреломления.

Как нам кажется, это подтверждает высказанное нами предположение о максимально плотном заполнении субмикропустот привитым полимером без нарушения структуры полиэтилена. Дальнейшее увеличение количества привитого полистирола (9,2%) приводит к ослаблению взаимодействия между вторичными структурами (молекулярными пачками), наличие которых показано в работах Каргина и сотрудников [13]. Это способствует увеличению усадок.

Как видно из рис. 2, кривые зависимости длины образцов, содержащих 12,3 и 18,3% привитого полистирола, от температуры практически совпадают. Вероятно, это можно объяснить полным нарушением взаимодействия между молекулярными пачками, т. е. нарушением микроструктуры, в результате чего каждая пачка сокращается независимо от других. При содержании привитого полистирола, равном 142%, усадка образцов начинается только выше температуры стеклования полистирола,

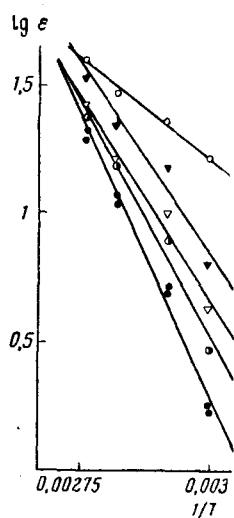


Рис. 6. Зависимость $\lg \epsilon$ от $1/T$:

○ — ориентированный полиэтилен; ▲ — 4%; △ — 7%; ○ — 9%; ● — 12,3% и 18,3% полистирола

так как сильное взаимодействие между полистирольными молекулами, привитыми к полиэтиленовым цепям, препятствует сокращению.

На основании данных, приведенных на рис. 2, мы рассчитали величины энергии активации процессов сокращения. На рис. 6 приведены кривые зависимости $\lg \varepsilon$ от $1/T$ (где ε — относительное изменение длины образца, T — температура) для образцов, содержащих различные количества привитого полистирола.

Найденная величина энергии активации представляет собой суммарную энергию активации элементарных процессов, протекающих при нагревании образца и приводящих к сокращению образца, как то: изменения степени упорядоченности, релаксации напряжений, перемещения молекул друг относительно друга и пр. Ниже приведены результаты соответствующих расчетов:

Количество привитого по-	0	4	7	9,2	12,3	18,3
листиrolа, %						
Энергия активации,	1530	3520	3360	4140	5080	5080
кал./моль						

Из приведенных данных видно, что энергия активации процесса возрастает с увеличением количества привитого полистирола до определенного значения. При содержании привитого полистирола, равном 12,3 и 18,3 %, значения энергии активации одинаковы, что подтверждает высказанные нами соображения о процессах, протекающих при прививке полистирола на ориентированный полиэтилен.

В заключение авторы выражают глубокую благодарность В. А. Каргину за ценные замечания, сделанные при обсуждении результатов.

Выводы

- Проведена прививка полистирола на ориентированный полиэтилен и исследована зависимость двойного лучепреломления привитых образцов от количества привитого полистирола.
- Исследована зависимость усадок привитых образцов от температуры и содержания привитого полистирола.
- На основании полученных результатов сделан вывод о том, что прививка полистирола на ориентированный полиэтилен происходит в субмикропустотах, образующихся при вытяжке полиэтилена. При этом возрастание количества привитого полистирола выше определенной величины приводит к нарушению микроструктуры полиэтилена.

Институт общей и неорганической химии АН БССР

Поступила в редакцию
14 VI 1960

ЛИТЕРАТУРА

- А. Н. Праведников, Ю. С. Липатов, Методы получения и свойства привитых и блоксополимеров, ВИНТИ, 1958.
- П. В. Козлов, М. М. Иовлева, Н. А. Платэ, Высокомолек. соед., 1, 1100, 1959.
- В. А. Каргин, Н. А. Платэ, Е. П. Ребиндер, Высокомолек. соед., 1, 1547, 1959.
- В. А. Каргин, Н. А. Платэ, В. П. Шибаев, Высокомолек. соед., 2, 167, 1960.
- В. А. Каргин, В. А. Кабанов, Н. А. Платэ, Н. П. Павличенко, Высокомолек. соед., 2, 433, 1960.
- Ю. С. Липатов, Успехи химии, 26, 768, 1957.
- D. Ballantine, A. Glines, G. Adler, D. Metz, J. Polymer Sci., 34, 419, 1959.
- A. S. Hoffman, E. R. Gilliland, E. W. Merrill, W. H. Stockmayer, J. Polymer Sci., 34, 461, 1959.

9. G. O s t e r, G. O s t e r, H. M o g o s o n, J. Polymer Sci., 34, 419, 1959.
10. Ю. С. Липатов, В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Ж. физ.хим., 32, 131, 1958.
11. Т. Р. Кройт, Наука о коллоидах, т. 1, Изд. ин. лит., 1955, стр. 61—62.
12. F. B e t t e l h e i m, R. S. S t e i n, J. Polymer Sci., 31, 523, 1959.
13. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, А. И. Китайгородский, Колloidн. ж., 19, 120, 1957; В. А. Каргин, Т. А. Корецкая, Высокомолек. соед., 1, 1721, 1959.

**EFFECT OF THE GRAFTING OF POLYSTYRENE ON SOME
PROPERTIES OF ORIENTED POLYETHYLENE**

T. E. Lipatova, Yu. S. Lipatov, N. L. Tutaeva

S u m m a r y

When styrene is grafted onto oriented polyethylene the birefringence is found to be greater than that of the initial oriented specimen. It has been suggested that the grafting takes place in the submicro voids formed during the cold drawing of the polyethylene. The birefringence is hence of a rod source. For a grafted polystyrene content exceeding 7% violation of the chain orientation in the polyethylene takes place owing to a filling-in of all the submicro voids by the grafted polymer, affecting the dependence of Δn on the amount of the grafted polystyrene. The assumptions made regarding the site of grafting of polystyrene and the growth of the polystyrene regions have been verified by investigations on the relation between the length of the grafted specimens and the temperature and by calculations from these data of the activation energies of the processes taking place during contraction of the polymers.