

УДК 541.64:535.377:678.742+716

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИВИТЫХ СИСТЕМ
МЕТОДОМ РАДИОТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

*В. Г. Никольский, Е. П. Данилов, Н. А. Миронов,
В. Л. Карпов*

При исследовании процессов радиационной и химической модификации полимерных материалов важно выяснить, происходит ли процесс привитой полимеризации мономеров на поверхности материалов или в их объеме. Это можно установить в основном либо окрашиванием тонких срезов волокон красителями, специфическими для привитого полимера [1, 2], либо кинетическим измерением во времени процесса гибели радикалов, принадлежащих подложке [3, 4]. Применение этих методов ограничено тем, что окрашиванием срезов можно определять только макрофазу привитого полимера, а измерением кинетики гибели свободных радикалов можно получить информацию лишь о процессе привитой полимеризации, проводимой методом пост-эффекта.

В настоящей работе исследование привитых полимеров, полученных в различных технологических условиях, проведено методом радиотермолюминесценции [5, 6]. Применение этого метода позволило определить температуру стеклования, а также сделать вывод о характере распределения привитого полимера по объему исходного образца.

Методика эксперимента

Исследованы привитые сополимеры на основе пленок полистилена высокого давления (ПЭВД) и стирола, а также ПЭВД и акрилонитрила, полученные различными методами.

1. Прямое облучение пленок ПЭВД толщиной 30 $\mu\text{к}$ проводили γ -лучами Co^{60} в парах мономера при 30° С. Интенсивность облучения 300 $\text{рад}/\text{сек}$, доза от 0,3 до 2,0 $M\text{рад}$, количество привитого полимера менялось от 2 до 80%. Привес (Δr) во всех случаях выражали в процентах от веса исходного образца.

2. Предварительное облучение пленок ПЭВД γ -лучами (доза 10 $M\text{рад}$) проводили в вакууме при 30° С с последующим помещением их в пары мономера [3]. В зависимости от времени выдержки пленки в парах мономера содержание привитого полимера варьировалось от 0,9 до 2,7% (полистирол) и от 2,2 до 3,2% (полиакрилонитрил).

3. Наносили на поверхность пленки ПЭВД перекись бензоила из 0,5%-ного раствора ее в бензole и выдерживали пленки в парах мономера при 80° С [7].

Для сравнения исследовали образцы пленок ПЭВД с нанесенным на их поверхность полистиролом (ПС). Чтобы получить образцы с поверхностными слоями ПС различной толщины, пленки ПЭ помещали в растворы ПС в бензole различной концентрации. Изучали также исходные образцы ПЭВД и образцы, облученные предварительно γ -лучами при 30° С дозами от 0,3 до 10 $M\text{рад}$.

Исследование образцов проводили на установке для наблюдения термoluminesценции ТЛГ-66, сконструированной и изготовленной в ИХФ АН СССР. Исследуемые образцы предварительно вакуумировали до 10^{-3} мм и затем облучали в защищенных ампулах при 77° К γ -лучами на установке ГУРХ-40 000, доза облучения 1 $M\text{рад}$. Разогревание образцов осуществляли на воздухе со скоростью 12 $\text{град}/\text{мин}$. Как принято при исследованиях методом радиотермолюминесценции, за T_c полимера принимали температуру β -максимума [5, 6, 8]. Относительная ошибка при определении температуры β -максимума ПЭВД и большинства исследованных сополимеров не превышала 0,5°.

Результаты и их обсуждение

Кривые высыпчивания исходных ПЭВД и ПС приведены на рис. 1. Как видно, наиболее интенсивный максимум ПЭВД — β -максимум* — расположен в интервале 200—230° К. T_c исходного ПЭВД, определенная по положению этого максимума, равна 222° К. Отметим, что на рис. 1, а также на рис. 2—4 за единицу интенсивности принята высота максимума при T_c

исходной пленки ПЭВД толщиной 30 мк. γ -Максимум ПЭВД не наблюдается, что связано с предварительным вакуумированием исследуемых образцов [9]. В отличие от ПЭВД, облу-



Рис. 1

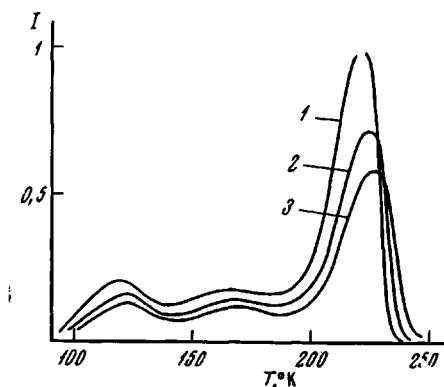


Рис. 2

Рис. 1. Кривые высыпчивания пленок ПС (1), ПЭВД (2) толщиной 30 мк, а также пленок ПЭВД с нанесенным на их поверхность ПС в количестве 29% (3) и 12,4% (4)

Рис. 2. Кривые высыпчивания пленок ПЭВД, предварительно облученных γ -лучами. Доза (Мрад): 1 — 0,3, 2 — 2, 3 — 10

ченный ПС интенсивно светится лишь при низких температурах. Максимум свечения расположен около 130° К. Начиная со 150—160° К, свечение быстро затухает, и только в области стеклования около 350° К наблюдается вспышка (β -максимум) в 10³ — 10⁴ раз более слабая, чем при 130° К.

Существенное различие между кривыми высыпчивания облученных образцов ПЭВД и ПС облегчает проведение анализа различных систем на основе этих двух полимеров по методу, описанному ранее [6, 10]. В частности, легко видеть, что кривые высыпчивания образцов ПЭВД с нанесенным на их поверхность ПС (рис. 1, кривые 3, 4) представляют, как и в случае любой гетерогенной системы, суперпозицию кривых высыпчивания исходных компонент, взятых в соответствующих весовых соотношениях (в данном случае ПЭВД и ПС). Действительно, интенсивность свечения в области 120—160° К у всех кривых высыпчивания пропорциональна количеству нанесенного ПС, высокотемпературный максимум расположен при 222° К, а некоторое понижение его интенсивности можно объяснить поглощением и рассеянием света, испускаемого ПЭВД, в поверхностном слое ПС.

Аналогичный вид имеют кривые высыпчивания механических смесей ПЭВД и ПС, полученных, например, вальцеванием. В этом случае на кривых также наблюдаются максимумы при 130, 222° К и слабый — при 350° К. Как было показано в [6], это обстоятельство указывает на фазовую неоднородность механической смеси двух полимеров.

* β -Максимум определяется рекомбинацией в облученном образце ионов и радикалов в связи с процессом β -релаксации. Как правило, β -максимум наблюдается тогда, когда частота β -релаксации достигает 0,1—1 Гц [8].

Предварительное облучение исходных пленок ПЭВД при 30° С приводит к постепенному повышению температуры максимумов на кривых высовечивания (рис. 2), как это уже отмечалось ранее [11]. Например, при дозе 10 Мрад максимум, расположенный в области T_c , смещается на 3—4° в сто-

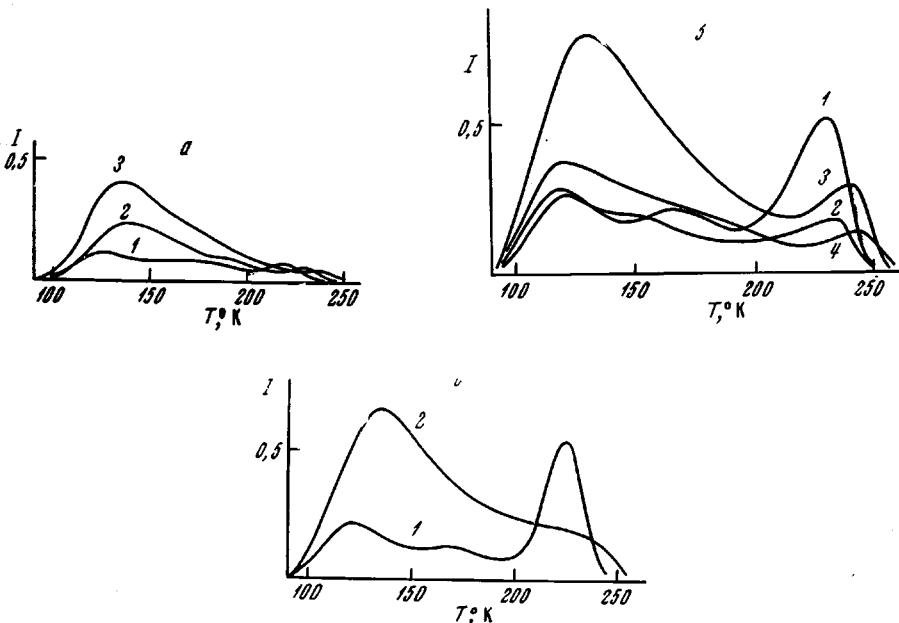


Рис. 3. Кривые высовечивания привитых сополимеров на основе ПЭ и стирола, полученных методом пост-эффекта (а), химической прививки (б) и прямого облучения в парах мономера (в)

Привес: а: 1 — 0,9; 2 — 1,2; 3 — 2,7%; б: 1 — 1,6; 2 — 8,4; 3 — 22,0; 4 — 46,3%; в: 1 — 2,7; 2 — 71,8%

рону высоких температур. У предварительно облученных пленок полиэтилена (ПЭ) наблюдается, кроме того, равномерное ослабление интенсивности термолюминесценции во всем интервале температур от 77 до 260° К. Форма кривой высовечивания, таким образом, существенно не меняется.

У кривых высовечивания привитых сополимеров на основе ПЭ и стирола (рис. 3, 5, а и 6, а), а также на основе ПЭВД и акрилонитрила (рис. 4, 5, б и 6, б) наблюдаются следующие характерные особенности: а) постепенное повышение температуры β -максимума в зависимости от количества привитого мономера; б) резкое понижение β -максимума по сравнению с β -максимумом исходного полиэтилена и одновременное (у привитых сополимеров стирола) увеличение интенсивности термолюминесценции в интервале 120—160° К.

Особенно сильно проявляются отмеченные особенности у привитых сополимеров, полученных методом пост-эффекта. Прививка стирола или акрилонитрила в количестве 2—3 вес. % повышает в этом случае температуру β -максимума почти на 15—20° и в 8—10 раз уменьшает его интенсивность.

Приведенные кривые высовечивания привитых сополимеров позволяют сделать некоторые выводы об однородности прививки и сравнить между собой, различные способы прививки мономеров к ПЭ. Отметим прежде всего, что в том случае, когда прививка протекает только на поверхности ПЭ, кривая высовечивания привитого сополимера должна представлять сумму кривых высовечивания ПЭВД и образовавшегося на его поверхности гомополимера*. Очевидно, что такой образец является гетерофазным, характе-

* Исследованные привитые сополимеры являлись достаточно прозрачными в видимой области спектра.

ризуется двумя температурами стеклования. β -Максимум ПЭВД на кривой высыпчивания такого образца не должен меняться ни по температуре, ни по высоте.

С этой точки зрения ни один из исследованных нами привитых сополимеров нельзя назвать полностью неоднородным, поскольку у них β -максимум сильно уменьшался и смешался в сторону высоких температур. Таким образом, хотя бы часть прививаемого мономера внедряется в аморфную фазу исходного



Рис. 4. Кривые высыпчивания привитых сополимеров на основе ПЭ и акрилонитрила, полученных методами пост-эффекта (а) и химической прививки (б):

Привес: а: 1 — 2,2; 2 — 3,2%; б: 1 — 0,9; 2 — 3,1; 3 — 40,4; 4 — 82,0%

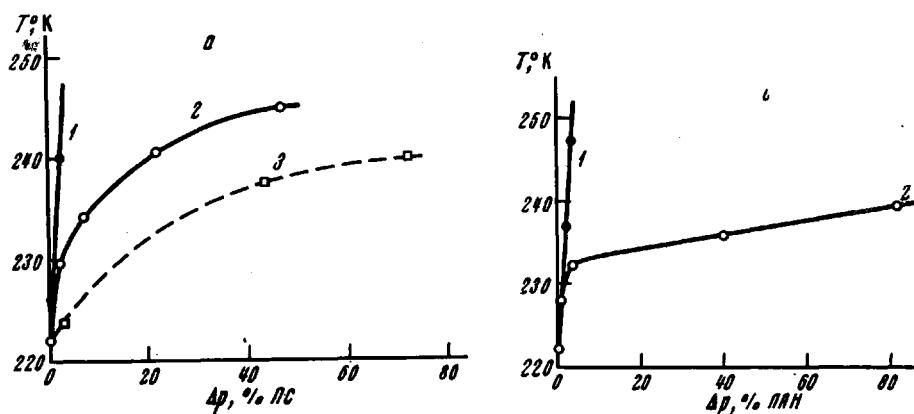


Рис. 5. Температура стеклования привитых сополимеров на основе ПЭ и стирола (а), ПЭ и акрилонитрила (б) в зависимости от привеса

1 — пост-эффект, 2 — химическая прививка, 3 — прямое облучение в парах мономера

ПЭВД, что приводит к повышению T_g этой фазы за счет образования перечных связей, боковых групп и т. д. Вместе с тем можно отметить, что у привитых сополимеров, полученных облучением пленки в парах мономера или с помощью перекиси бензоила, концентрация привитого мономера в объеме пленки, по-видимому, невелика (не превышает 1—2%). Это видно из сравнения кривых высыпчивания таких образцов с привитыми сополимерами, полученными методом пост-эффекта. У последних существенное изменение β -максимума достигается уже при самых малых степенях прививки; при двух других способах прививки температура β -максимума сравнительно быстро повышается только вначале, а затем меняется в зависимости от степени прививки очень медленно (рис. 5). Таким образом, при непосредственном облучении ПЭВД в парах стирола или акрилонитрила основное количество привитого полимера находится в приповерхностном слое. При прививке стирола этот слой и дает свечение в интервале 120—160° К, характерное для гомополимера. В принципе у кривой высыпчивания

приповерхностного слоя с большим содержанием стирола должен также наблюдаться второй β -максимум около 350° К, т. е. в районе T_c ПС. Однако этот максимум очень слабый, поэтому в настоящей работе исследовали термолюминесценцию привитых сополимеров только до 260° К.

Обнаруженное гашение термолюминесценции в области β -максимума привитой системы позволяет изучать распределение привитого полимера по объему исходной пленки. Действительно, в любом случае интенсивность термолюминесценции привитой системы в интервале 220 – 250° К будет пропорциональна доле аморфной фазы ПЭ, в которой содержание привитого полимера не превышает 1 – 2% , поскольку остальные участки вещества, в том числе образующийся гомополимер, светятся в этом интервале температур гораздо слабее. Учитывая это, нетрудно понять, что у образцов с неоднородным распределением привитого полимера температура β -максимум-

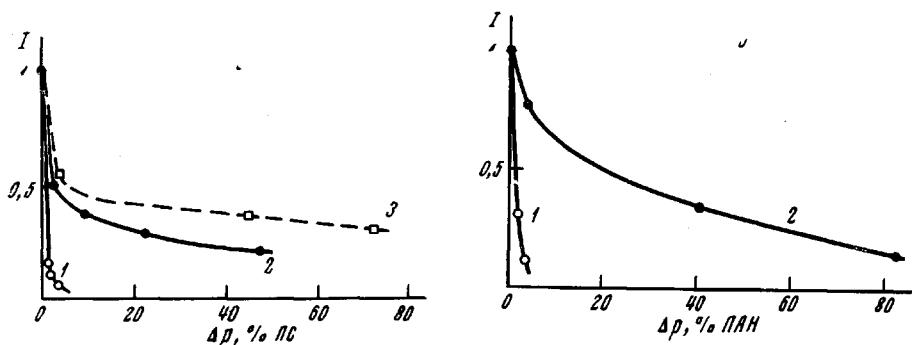


Рис. 6. Интенсивность свечения привитых сополимеров на основе ПЭ и стирола (а), ПЭ и акрилонитрила (б) в зависимости от привеса (в области T_c):
1 — пост-эффект, 2 — химическая прививка, 3 — прямое облучение в парах мономера

ма соответствует температуре стеклования наименее модифицированных (самых глубоких) слоев исходной пленки ПЭВД. Лишь когда привитый полимер достаточно однородно распределен по всей глубине исходной пленки ПЭВД (по-видимому, это наблюдается только у образцов, полученных методом пост-эффекта), мы можем рассматривать температуру β -максимума, как температуру стеклования образцов в целом (рис. 3 и 4). Если T_c образца не зависит от количества привитого полимера, то это может означать, что последний образует самостоятельную фазу, т. е. прививка носит гетерогенный характер. Поэтому исследование T_c привитой системы может дать представление о механизме протекания процесса прививки.

Остановимся в заключение на вопросе о том, чем определяется более равномерное распределение привитого сополимера в образцах, полученных методом пост-эффекта. В этом случае радикалы, образующиеся в аморфной фазе ПЭВД при облучении, быстро гибнут после прекращения облучения. Это позволяет молекулам мономера свободно диффундировать на всю толщину исходной пленки, и прививка инициируется на поверхности кристаллических образований, а также в некоторых переходных по плотности от аморфной к кристаллической фазе областях, где существуют наиболее благоприятные условия и для стабилизации радикалов, и для проникновения мономера.

При прямом методе привитой полимеризации высокая концентрация активных центров полимеризации в аморфной фазе затрудняет проникновение мономера в глубь пленки. Очевидно, эта концентрация будет также определяться интенсивностью облучения и с понижением ее проникновение мономера в глубь пленки и, следовательно, более равномерное распределение

ние привитой фазы по объему станет более вероятным. Однако по мере образования на поверхности привитого слоя, а также гомополимера, вероятность диффузии молекул мономера в центральную часть пленки уменьшается.

Выводы

1. Методом радиотермолюминесценции исследованы привитые сополимеры на основе полиэтилена высокого давления (ПЭВД) и стирола, а также ПЭВД и акрилонитрила, полученные различными методами.

2. Показано, что при прививке методом пост-эффекта происходит более равномерное распределение привитого полимера по объему пленки полиэтилена, в то время как в случае прямого облучения в парах мономера и в случае химической прививки привитая полимеризация происходит преимущественно в поверхностном слое пленки, а концентрация привитого полимера в объеме пленки не превышает 1—3%.

Институт химической физики АН СССР
Физико-химический
институт им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
4 IV 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. А. Костров, А. А. Конкин, К. А. Кострова, С. П. Панков, Химич. волокна, 1966, № 5, 15.
2. Е. М. Белавцева, А. И. Китайгородский, Докл. АН СССР, 151, 1356, 1966.
3. А. И. Куриленко, Е. П. Данилов, В. А. Темниковский, Высокомолек. соед., 8, 2024, 1966.
4. А. И. Куриленко, Е. П. Данилов, В. Л. Карпов, Высокомолек. соед., А9, 2362, 1967.
5. В. Г. Никольский, Л. Я. Бубен, Докл. АН СССР, 134, 134, 1960.
6. Н. Я. Бубен, В. И. Гольданский, Л. Ю. Златкевич, В. Г. Никольский, В. Г. Раевский, Высокомолек. соед., А9, 2275, 1967.
7. Е. П. Данилов, А. И. Куриленко, В. А. Темниковский, И. Г. Нипкулина, В. Л. Карпов, Высокомолек. соед., А11, 1747, 1969.
8. Н. Я. Бубен, В. Г. Никольский, Radiation Research 1966, page 288, North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1967.
9. В. Г. Никольский, И. И. Чхеидзе, Н. Я. Бубен, Кинетика и катализ, 5, 82, 1964.
10. Н. Я. Бубен, В. И. Гольданский, Л. Ю. Златкевич, В. Г. Никольский, В. Г. Раевский, Докл. АН СССР, 162, 370, 1965.
11. В. Г. Никольский, Н. Я. Бубен, Высокомолек. соед., 4, 922, 1962.

STUDIES OF GRAFTED SYSTEMS BY MEANS OF RADIOTHERMOLUMINESCENCE

V. G. Nikol'skii, E. P. Dantlov, N. A. Mironov, V. L. Karpov

Summary

Graft-copolymers based on high pressure polyethylene (HPPE) and polystyrene or polyacrylonitrile obtained by different methods have been studied by means of radiothermoluminescence. Grafting using method of post-effect technique results in uniform distribution of the grafted polymer on the volume of the film. At under-beam grafting the reaction mainly occurs in rising of surface layer of the PE film. The concentration in volume of the film does not exceed 1—3%.
