

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

Том (4) XVI

1974

№ 1

УДК 541.64:539

УСИЛЕНИЕ ОРИЕНТИРОВАННОГО ПОЛИЭТИЛЕНА ПРИВИТЫМИ
ПОЛИВИНИЛИДЕНХЛОРИДОМ, ПОЛИМЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ
И ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛОМ

*А. И. Куриленко, В. Н. Калинин, Л. П. Круль,
Л. Г. Кот*

Пленки полиэтилена высокого и низкого давлений модифицировали радиационной привитой полимеризацией акрилонитрила, винилиденхлорида, метакриловой кислоты. В диапазоне температур -196° – 180° , охватывающем все состояния полиэтилена, изучены зависимости структуры, прочностных и деформационных свойств привитых пленок от различных факторов. Обнаружено, что прочность и начальный модуль упругости полиэтилена в высокоглязистическом и в вязкотекучем состояниях возрастают с увеличением содержания привитого полимера. Показана возможность объяснения всех особенностей свойств привитых пленок механизмом усиления полиэтилена привитыми структурами, выполняющими функции частиц активного наполнителя и предотвращающими релаксацию ориентированных структур полиэтилена.

Интерес к изучению процесса привитой полимеризации в ориентированных полимерных волокнах и пленках вызван, в основном, поисками способов улучшения или сохранения их механических свойств при направленном изменении других физико-химических свойств. Однако, несмотря на обширную литературу, посвященную различным аспектам этой комплексной проблемы [1–3], наименее изученным остается основной вопрос – влияние привитого полимера на структуру и механические свойства материалов. Сложные зависимости свойств привитых материалов от природы основных и привитых полимеров, условий прививки и других факторов послужили поводом для выдвижения различных механизмов, учитывающих особенности химических свойств и структуры конкретных систем, и охватывающих все возможные принципы: от сшивания основного полимера привитым мономером до прямого синтеза слоя ориентированного теплостойкого привитого полимера на поверхности материала [1–5].

В работе [6] предложено рассматривать привитые материалы, как гетерогенные коллоидные системы, в которых привитые структуры выполняют функции активных наполнителей или кристаллитов. С этой точки зрения природа привитого полимера и различные воздействия на материалы влияют на их механические свойства в той мере, в которой они изменяют физико-химические свойства привитых структур, определяющие механические свойства материала в данных условиях нагружения. В частности, можно ожидать повышения теплостойкости материала до температуры размягчения привитых структур и его прочности, если проводить ориентационную вытяжку после прививки.

Для проверки этих положений в настоящей работе изучено влияние привитых поливинилиденхлорида (ПВДХ), поликарбонитрила (ПАН) и полиметакриловой кислоты (ПМАК) на деформационные и прочностные свойства полиэтилена (ПЭ) в диапазоне температур -196° – 180° , охватывающем все состояния ПЭ, а также влияние на механические свойства привитого ПЭ различных факторов: радиации, растворителей, термообработки.

Структура и механические свойства ПЭ хорошо изучены, он относится к числу наименее теплостойких и наиболее широко применяемых пленкообразующих полимеров. Привитые полимеры более теплостойки, чем ПЭ: ПЭ высокого давления (ПЭВД) плавится при 110° , ПЭ низкого давления (ПЭНД) – при 135° , ПВДХ размяг-

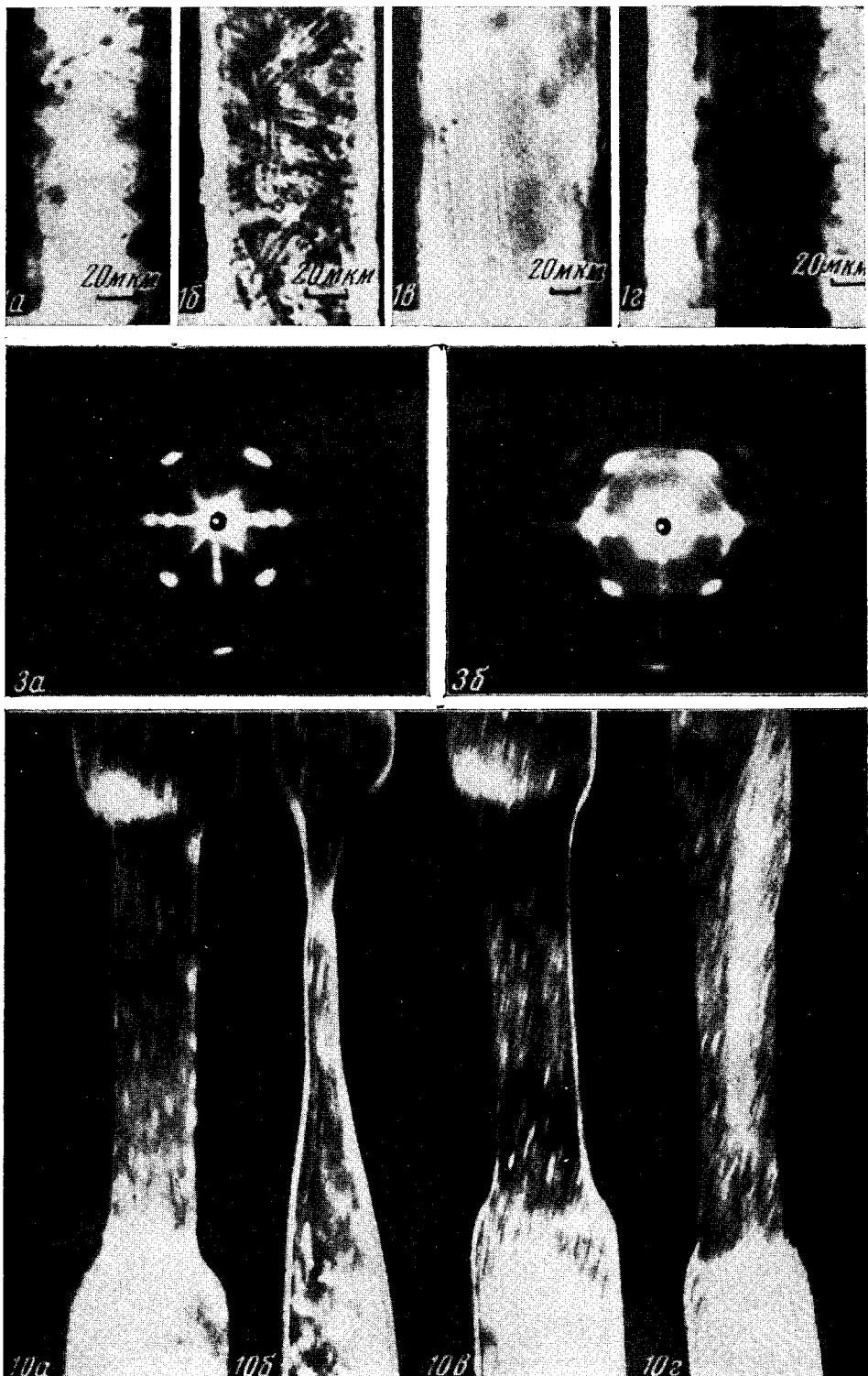


Рис. 1. Микрофотографии в поляризованном свете при 140° срезов образцов 5 (а), 8 (б), 9 (в) и 11 (г)

Рис. 3. Рентгенограммы образцов 11 (а) и 13 (б)

Рис. 10. Характер шейки, образующейся при растяжении образцов ПЭВД (а, б), при-
вityx с 60% ПАН (образец 5) (в, г) при 20 (а, в); 100 (б) и 140° (г)

чается при $180-190^\circ$, ПАН — при $230-250^\circ$, ПМАК разлагается при 200° , не размягчаясь. В то же время привитые полимеры резко отличаются друг от друга по структуре и химическим свойствам. ПВДХ способен непосредственно в процессе привитой полимеризации создавать кристаллические структуры, ПАН — паракристаллические, а ПМАК только аморфные [5-7]. ПАН химически спшивается при нагревании и радиационно устойчив, ПВДХ и ПМАК — деструктирующиеся полимеры. ПВДХ, в отличие от ПАН, способен прививаться в собственных структурах с такой же скоростью, как ПЭ. Существенно, что эти полимеры нерастворимы в мономерах и при полимеризации в блоке дают порошки, причем только ПАН удается переработать в прочные ориентированные волокна.

Экспериментальная часть

Методика эксперимента. Опыты проводили с промышленными экструдированными пленками ПЭВД и ПЭНД. Исходные пленки ориентировали вытяжкой: ПЭВД при 20° , ПЭНД при 95° (методом локального разогрева). Толщина исходной пленки ПЭВД — 100, ПЭНД — 30 $\mu\text{м}$. Степень вытяжки λ равна отношению конечной длины образца к начальной. Методика изучения структуры и механических свойств привитых образцов приведена в работах [6-9]. Степени ориентации оценивали во величинам двулучепреломления Δn и дихроичного отношения R соответствующих полос поглощения в ИК-спектрах в поляризованном свете: ПЭ — 720, ПВДХ — 657, 603 и 531 см^{-1} , ПАН — 2245 и ПМАК — 1720 см^{-1} . Рентгенограммы снимали на установке УРС-60. Микрофотографии привитых пленок получали при 140° в поляризованном свете на микроскопе МИН-8.

Измерения прочности при -196° проводили по методике [8], каждое значение получали как среднее из 10–20 измерений, ошибка не превышала 10%. Диаграммы растяжения при $20-180^\circ$ снимали по методике [9] на приборе с автоматической записью деформаций и усилий при скорости растяжения $1,42 \text{ мм/мин}$ и длине рабочей части образца 10 мм . Приняты следующие обозначения: E_a — начальный модуль упругости при λ_a до 1,2; σ_p и $\sigma_{p'}$ — разрывные прочности в расчете на конечное и начальное сечения соответственно: λ_p — степень вытяжки до разрушения. Релаксационный модуль упругости E_p рассчитывали по формуле $E = \sigma \cdot (\lambda^2 - \lambda^{-1})^{-1}$ из результатов измерения напряжения σ сохраняющегося через 10–20 мин. после выдержки образца при постоянной $\lambda=1,1-1,4$ при 140° . Методика снятия диаграмм изометрического нагрева (ДИН) дана в [9].

Привитую полимеризацию инициировали γ -лучами Co^{60} и проводили при 20° различными методами (табл. 1): 1) пост-полимеризация: образцы облучали в вакууме, затем помещали на 20 час. в насыщенные пары мономера; 2) прямое облучение в парах мономера; 3) прямое облучение образцов в растворе МАК в воде (1 : 3).

Для предотвращения образования избытка ПМАК в поверхностных слоях пленок использовали два способа: на время облучения замораживали раствор МАК (образцы 20 и 23, табл. 1) либо образцы покрывали слоями поливинил acetата толщиной 10–20 $\mu\text{м}$, которые наносили из растворов в ацетоне. Облучение начинали через 2–5 суток после погружения образцов в раствор. Ампулы вскрывали сразу после прекращения облучения. Образцы отмывали от непривитой ПМАК водой до постоянного веса. Условия и результаты проведения прививки указаны в табл. 1, где D — поглощенная доза облучения, M_{rad} , I — мощность дозы, рад/сек , ΔP — количество привитого полимера, % от веса ПЭ, $\Delta l \cdot \Delta h \cdot \Delta d$ — изменение длины (вдоль оси вытяжки), ширины и толщины образцов в результате прививки. $I=200, 65, 50$ и 250 рад/сек для образцов 1–14; 15, 22; 16–19; 20, 21, 23 и 24 соответственно.

Золь-фракцию экстрагировали из ПЭВД толуолом при 100° , из ПЭНД — кипящим ксилолом до постоянного веса (b — количество гель-фракции, % от веса ПЭ в привитом образце).

Результаты и их обсуждение

Привитая полимеризация для изученных систем сходна с гетерогенной полимеризацией в среде осадителя. ПЭ термодинамически несовместим с ПВДХ, ПАН, ПМАК, полимеры не растворяются в мономерах, следовательно, инициированная макрорадикалами полимеризация должна приводить к появлению не связанных друг с другом «частиц» микрофазы привитых полимеров. Существенное отличие от полимеризации в осадителе заключается в том, что привитые цепи фиксированы химическими связями с макромолекулами ПЭ, поэтому условия прививки и структура материала определяют распределение блоков по объему материала [6, 7].

Для ПЭ и привитых ПАН, ПВДХ и ПМАК нет общих растворителей и нельзя отделить привитые цепи. Однако по величинам ΔP и D можно условно оценить порядок величин концентраций привитых цепей c и размеров «частиц» микрофазы привитых полимеров в привитых образцах: $c=D \cdot 6,24 \cdot 10^{17} G, \text{ г}^{-1}$, где G — величина радиационно-химического выхода

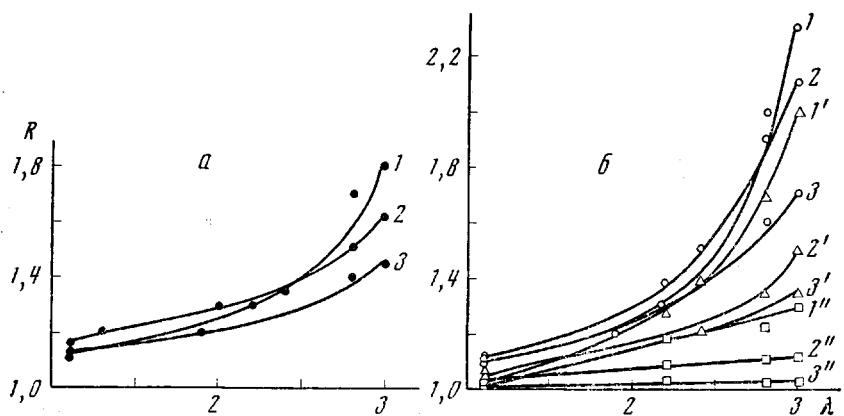


Рис. 2. Зависимость величины дихроичного отношения R от степени вытяжки пленок ПЭ с привитым ПВДХ при $\Delta P=20$ (1); 40 (2) и 50 (3): а — ПЭ, $v=720 \text{ см}^{-1}$; б — ПВДХ, $v=657$ (1—3); 603 (1"—3") и 531 см^{-1} (1"—3")

и ловушек радикалов в ПЭ, равная 1—2 [10]. Для случая пост-полимеризации G значительно ниже ($\sim 0,1$), поскольку при 20° радикалы быстро гибнут [11]. Принимая, что все радикалы инициируют прививку и отсутствует реакция передачи, концентрация привитых цепей в большинстве образцов, полученных методом прямого облучения, составляет $\sim 10^{18} \text{ г}^{-1}$ ПЭ, а в образцах, полученных методом пост-полимеризации, не более 10^{17} г^{-1} ПЭ. Средний размер частиц $\sim 10^2 \text{ Å}$, что согласуется с результатами прямого определения их размеров методом малоуглового рентгеновского рассеяния [7].

Таблица 1
Характеристики привитых пленок

Образец, №	Полимер		Толщина пленки d , мкм	λ^*	Условия и результаты прививки			
	основной	привитый			метод	$D, \text{Мрад}$	$\Delta l \times \Delta h \times \Delta d$	$\Delta P, \%$
1	ПЭВД	ПАН	60	3	1	1,3	—	11,7
2	»	»	60	3	1	1,6	—	11,9
3	»	»	60	3	1	5,7	—	29,3
4	»	»	60	3	1	2,9	—	48,0
5	»	»	60	3	1	5,7	—	60,0
6	»	»	60	3	2	14	—	162
7	ПЭНД	»	30	3	2	14	—	38
8	ПЭВД	»	30	3,5	2	14	—	323
9	»	ПВДХ	60	3	1	3,3	$6 \times 5 \times 5$	29
10	»	»	100	3	1	5,0	$7 \times 2 \times 2$	23
10'	Образец 10	»	—	3	1	3,5	—	30
11	ПЭВД	»	100	3	2	1,9	$26 \times 43 \times 30$	280
12	»	»	60	3	1	5,0	$5 \times 4 \times 2$	20
12'	Образец 12	»	—	3	1	3,5	—	20
12''	»	»	—	3	2	1,9	$25 \times 22 \times 28$	290
13	ПЭНД	»	30	3	2	1,9	$3 \times 23 \times 6$	67
14	»	»	15	4	2	1,9	$0 \times 38 \times 50$	233
15	ПЭВД	—	50	5	—	0,6	$-5 \times 4 \times 0$	0
16	»	ПМАК	50	1	3	0,6	$18 \times 15 \times 25$	77
17	»	»	50	5	3	0,6	$-25 \times 50 \times 60$	86
18	»	»	50	4	3	0,6	$-29 \times 48 \times 65$	89
19	»	»	50	4	3	0,6	$-23 \times 46 \times 80$	97
20	»	»	50	3	3	0,6	—	3
21	»	»	50	3	3	0,6	—	50
22	»	»	50	1	2	0,2	—	14
23	ПЭНД	»	30	4	3	0,6	—	3
24	»	»	30	4	3	0,6	—	10,6

* Э — экструдированная пленка.

Прививка различными методами должна обуславливать разницу не только в концентрациях привитых цепей, но и в распределении привитых полимеров по сечению образцов, что подтверждают микрофотографии срезов пленок (рис. 1), снятые при 140° , когда ПЭ расплавлен (темный на фотографиях). Видно, что привитые двулучепреломляющие структуры расположены по всему сечению образцов, привитых методом пост-полимеризации. Прямой метод прививки в выбранных условиях приводит к образованию градиента концентрации привитого полимера по сечению пленки: в глубинных слоях образцов привитого полимера значительно меньше, а в поверхностных — больше величин средних ΔP , приведенных в табл. 1. Для образцов с ПВДХ и ПАН, привитых в одинаковых условиях, распределение привитого полимера по сечению существенно различается: ПАН привит по всему сечению пленки, но с избытком у поверхности, а ПВДХ образует привитые слои у поверхности и отсутствует в средней части пленки. Это различие, вероятно, вызвано тем, что скорости прививки ВДХ в ПЭ и в ПВДХ близки, а АН прививается в ПЭ со значительно большей скоростью, чем в ПАН (см. вклейку к стр. 79).

Следует отметить, что в одинаковых условиях в ПЭНД ΔP в несколько раз ниже, чем в ПЭВД (образцы 6, 7 и 11, 13). Это вызвано, вероятно, различиями в сорбционной способности ПЭНД и ПЭВД.

Прививку ПМАК методом прямого облучения проводили в несколько иных условиях — из растворов МАК в воде, чем вызваны некоторые отличия в структуре образцов. Размеры привитого изотропного образца увеличиваются приблизительно в одинаковой степени во всех направлениях. Ориентированные образцы усаживаются на $\sim \frac{1}{4}$ в направлении вытяжки, но ширина и толщина их возрастает в большей степени, чем у изотропного. Вероятно, ПМАК набухает в воде и пластифицирует ориентированные структуры ПЭ, которые частично релаксируют.

Количества привитой ПМАК достигают всего 3%, когда раствор МАК заморожен, поскольку в этом случае прививается только МАК, равновесно сорбированная пленкой до замораживания. При 25° МАК поступает в пленку по мере полимеризации, и ΔP при том же времени прививки достигает 50–97% для ПЭВД (в ПЭНД образуется в тех же условиях только 10,6%) (табл. 1).

Результаты действия растворителей на привитые пленки показывают, что они обладают свойствами спищих полимеров. Контрольный образец, облученный до дозы 0,6 $Mrad$, растворим в толуоле. При нагревании в метаноле вес пленок не изменяется. В толуоле из привитых пленок вымывается до 50% ПЭ (в пересчете на долю ПЭ в образце). ИК-спектры золь-фракций не содержат полос колебаний, соответствующих ПМАК. Эффективность такого «спишивания» ПЭ необычно велика. Например, образец 22 с 14% ПМАК при дозе 0,2 $Mrad$ имеет величину гель-фракции 53,5%. Дополнительное облучение этого образца до дозы 30 $Mrad$ в вакууме привело к росту гель-фракции только до 79%. Исходная пленка при дозе 30 $Mrad$ имеет 70% гель-фракции. Вероятно, имеет место адсорбционное взаимодействие ПЭ с привитыми структурами. Это предположение подтверждается данными о механических свойствах привитых пленок.

Ориентация ПВДХ определяется степенью ориентации ПЭ. В неориентированном ПЭ образуются неориентированные кристаллические структуры ПВДХ. Вытяжка пленок сопровождается ориентацией в одинаковой степени и ПЭ и ПВДХ — увеличиваются величины дихроичного отношения соответствующих полос поглощения ИК-спектров (рис. 2). На рентгенограммах вытянутых привитых образцов наблюдаются рефлексы, соответствующие ориентированным кристаллическим структурам ПЭ и ПВДХ (рис. 3).

ПАН и ПМАК при обычных условиях вытяжки привитых образцов не образуют существенно ориентированных структур [7, 12]. Исследование привитых вытянутых пленок методом изометрического нагрева также об-

Таблица 2
Механические свойства пленок

Образец, №	Φ	$T, ^\circ C$	$E_H, \kappa G/mm^2$	λ_p	σ_p^y	σ_p
					$\kappa G/mm^2$	
ПЭВД	0	20	4,2	4,0—5,0	2,09	9,0
ПЭВД 0 ¹	0	20	4,2	4,2—5,6	2,0	9,8
ПЭВД 0 ²	0	20	4,2	4,2—5,5	2,1	10,2
ПЭИД	0	20	12,5	8,1—9,5	5,3	46,6
1	0,08	20	8,0	3,6—4,6	2,9	11,9
1	0,08	180	0,3	1,6—1,8	0,15	0,26
2	0,08	20	17,0	1,6—2,2	6,4	12,1
3	0,16	20	18,5	1,6—2,2	7,6	14,4
3	0,16	140	—	2,1—2,3	0,9	2,0
3	0,16	180	—	1,5—1,7	0,4	0,6
4	0,28	20	13,0	4,2—5,6	3,9	19,1
4 ²	0,28	20	14,0	3,4—4,0	4,1	15,2
4 ³	0,28	20	13,0	3,8—4,6	3,4	14,3
4	0,28	140	2,0	2,5—4,1	0,95	3,1
4	0,28	180	0,9	2,2—2,5	0,45	1,1
4 ²	0,28	180	0,9	2,5—2,9	0,45	1,2
4 ³	0,28	180	0,9	2,9—3,4	0,40	1,3
5	0,33	20	18,0	3,2—4,0	3,7	13,3
5 ⁴	0,33	20	13,0	3,0—5,0	2,5	10,0
5 ⁵	0,33	20	10,0	4,2—4,8	2,9	13,0
5	0,33	140	3,0	5,4—6,7	1,4	8,5
5	0,33	180	1,0	3,2—4,1	0,5	1,8
6	0,57	20	46,0	1,9—2,2	4,7	9,6
6	0,57	140	1,3	3,0—3,9	1,23	4,2
8	0,57	180	1,2	2,5—3,0	0,8	2,2
9	0,24	20	27,0	1,5—1,9	3,3	5,6
9	0,24	130	1,4	2,3—2,7	1,1	2,7
9	0,24	220	2,3	2,0—2,2	0,6	1,3
10	0,70	20	80,0	1,2—1,3	12,0	15,0
10 ⁴	0,70	20	50,0	1,1—1,15	6,5	7,3
11	0,12	20	9,5	5,2—6,2	2,6	14,8
11	0,12	140	1,4	2,1—2,9	0,4	1,0
12'	0,20	20	11,0	5,5—6,1	2,8	16,3
14''	0,62	20	30,0	3,5—4,1	6,5	24,7
15	0,25	20	30,0	6,3—7,3	6,2	42,0
15	0,25	145	2,5	2,2—2,4	0,6	1,4
16	0,54	20	130	1,4—1,6	21,0	31,5
16 ⁶	0,54	20	27	5,4—6,2	4,0	23,2
16 ⁶	0,54	145	2,0	5,8—6,4	1,4	8,5

^{1, 2} Образцы облучены в вакууме при 20° дозами 3 и 30 Мрад соответственно. ³ Скорость растяжения 11,4 мм/мин. ⁴ Образцы выдержаны при 300° один час в вакууме. ⁵ При 18° 3 часа на воздухе. ⁶ Образцы испытывались в направлении, перпендикулярном ориентации.

наруживает сохранение в привитых пленках даже при больших ΔP ориентированных структур ПЭ и резкое повышение их теплостойкости. Ориентированные структуры в образцах исходного ПЭВД релаксируют полностью вблизи $T_{\text{пл}} = 110^\circ$, а у образцов с привитыми ПВДХ и ПМАК напряжения сохраняются до 160° (рис. 4, 5). Величина двулучепреломления Δn в образцах с ПМАК при нагреве падает до нуля, но частично восстанавливается при охлаждении (рис. 5). ПЭНД даже при малых ΔP обладает повышенной теплостойкостью ориентированных структур (рис. 6). Величина $\cos^2 \theta$, характеризующая степень ориентации ПЭ, после прогрева в фиксированном состоянии при 160° у образцов с ΔP , равным 3 и 10,6% ПМАК, равна 0,5 и 0,56 соответственно (у изотропного ПЭ $\cos^2 \theta = 0,33$). ПЭВД с $\Delta P = 3\%$ обладает меньшей теплостойкостью (сохраняют некоторую ориентацию после 130°).

Образцы 16–19 с большим содержанием ПМАК не обладают усадкой и не проявляют внутренних напряжений на ДИН. В табл. 3 приведены

Таблица 3

Влияние условий обработки на ориентированные структуры пленок с привитой ПМАК

Образец, №	λ	Φ	Условия обработки			
			метанол, 20°		160° на воздухе	
			l/l_0	$\Delta n_K/\Delta n$	l/l_0	$\Delta n_K/\Delta n$
16 *	2	0,36	0,63	0,72	0,90	0,72
16 **			0,84	0,59		
22	3	0,09	0,84	0,77	0,50	0,26
22 ***	2		0,95	0,98	0,57	0,07
18	4	0,39	0	0	0,90	0,12

* Образец вытянут в среде метанола при 20°. ** Усадка в среде толуола при 20°. *** Образец вытянут на воздухе при 70°.

П р и м е ч а н и е. l_0 , Δn и l , Δn_K — величины начальных и конечных длин образцов и двулучепреломлений до и после обработки соответственно.

Таблица 4

Влияние обработок на прочность при -196° пленок с привитой ПМАК

Образец, №	λ	Φ	Обработка *	$\sigma, \text{кГ/мм}^2$		
				из уравнения (1)	до обработки	после обработки
ПЭВД	5	0	а	50	52 ± 2	$10 \pm 0,3$
16	1	0,36	б	6,5	$6 \pm 0,5$	5 ± 1
17	5	0,39	в	22,5	22 ± 1	16 ± 1
18	4	0,39	б	17,3	17 ± 3	$26,5 \pm 0,5$
19	4	0,41	б	18,2	$15 \pm 0,6$	$20 \pm 0,2$

* а — прогрев образца, фиксированного по длине 1 час при 140° ; б — выдержка 20 час. при 20° в растворе ацетата меди в ацетоне; в — то же, в водном растворе ацетата меди.

данные по усадке в различных условиях привитых пленок, вытянутых до и после прививки. Пленки с ПМАК мало деформируются в обычных условиях. Образец с $\Delta P=14\%$ удалось при 70° вытянуть на воздухе в два раза, в среде метанола при 20° — в три раза; образец с $\Delta P=77\%$ вытягивается только в среде метанола (пределное $\lambda=2$). Образцы, вытянутые в метаноле, в среде метанола частично «усаживаются», причем усадка больше для образца с $\Delta P=77\%$ и $\lambda=2$, чем для образца с $\Delta P=14\%$ и $\lambda=3$. Образцы, вытянутые на воздухе до и после прививки, в метаноле практически не усаживаются. Поскольку ПЭ не сорбирует метанол и не пластифицируется им, можно полагать, что усадка образцов происходит за счет релаксации ориентированных структур ПМАК. При этом, как видно из снижения величин Δn , частично релаксируют структуры ПЭ, пластифицированные набухшими в метаноле структурами ПМАК. Следовательно, при вытяжке в метаноле образуются ориентированные структуры как ПЭ, так и ПМАК. Нагрев выше $T_{пл}$ приводит к значительной усадке образца с $\Delta P=14\%$, но образцы с большими ΔP , вытянутые до и после прививки, усаживаются незначительно. Структуры ПМАК образуют как бы жесткий «каркас», пронизывающий пленку и достаточно прочный, чтобы преодолеть возникшие в ПЭ при нагреве внутренние напряжения и предотвратить усадку. При этом в образце, вытянутом до прививки, структуры ПЭ релаксируют почти полностью (Δn уменьшается почти на порядок), а в образце, вытянутом после прививки, Δn снижается только

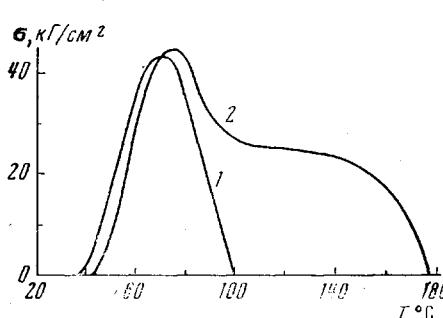


Рис. 4. Диаграммы изометрического нагрева образцов ПЭВД, вытянутых в три раза при 20°: 1 – исходный; 2 – с 20% ПВДХ

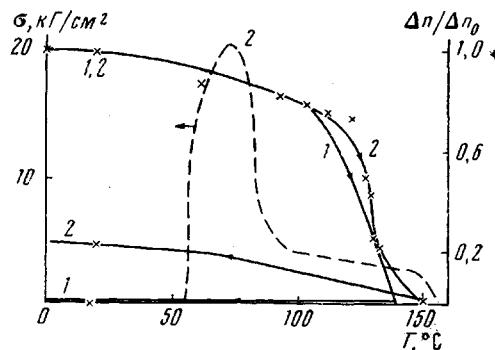


Рис. 5. Зависимость от температуры величин двулучепреломления и внутренних напряжений в образцах 15 (1) и 21 (2)

в 1,4 раза. Вызвать «усадку» привитых ориентированных образцов удается в среде метанола и толуола при 100°, в этих условиях ПЭ растворим в толуоле, а ПМАК — в метаноле.

Механические свойства привитых образцов изучали при температурах -196, 20, 140 и 180°, охватывающих все три состояния ПЭ. Соответственно, выделяется три вида закономерностей.

При -196° все полимеры находятся в стеклообразном состоянии, и образцы деформируются только упруго. Прочность образцов с ПВДХ вдоль и поперек оси вытяжки прямо пропорциональны их степени вытяжки, и величины σ для ПЭ и образцов с малым ΔP укладываются на одну прямую (рис. 7). Это означает, что разрывная нагрузка в расчете на исходное сечение не зависит от степени вытяжки. Для образцов с $\Delta P=280\%$ прочность больше, чем для исходного ПЭ. Прочность привитых пленок с ПМАК, наоборот, тем ниже, чем больше ΔP (табл. 4). Обработка привитых пленок раствором ацетата меди в воде уменьшает прочность, а раствором в ацетоне — увеличивает.

Результаты изучения механических свойств при 20, 140 и 180° ПЭ с привитыми ПАН и ПВДХ представлены в табл. 2 и на рис. 8 и 9. Рассмотрим данные о влиянии привитого ПАН на механические свойства кристаллического и расплавленного ПЭ.

При 20° диаграммы растяжения пленок исходного ПЭВД и спицых облучением ($D=3$ и 30 Мрад) практически одинаковы (рис. 7). Начальный кругой подъем при $\lambda_n=1,2$, когда образуется шейка, сменяется большим пологим участком. Пленки разрушаются при $\lambda_p=4-5,5$, когда σ_p на конечное сечение достигает 9–10 кг/мм². Диаграммы растяжения привитых пленок внешне подобны диаграммам растяжения исходных, но лежат выше, т. е. имеют тем больше величины E_n и σ_p , чем больше ΔP . Величины λ_n приблизительно одинаковы для всех образцов, а величины E_n и λ_p зависят от объемной доли полимера ϕ различным образом: E_n растет, а λ_p — падает с увеличением ϕ (рис. 9, a). В результате σ_p с ростом ΔP проходит через максимум — увеличивается значительно (в 1,5–2,0 раза) при количествах ПАН меньших, чем содержание ПЭ в образце, и падает, когда в пленках доля ПАН равна и больше, чем содержание ПЭ. Повышение прочности в случае прививки в ориентированных образцах значительно меньше (табл. 2, образцы 2, 3).

Влияние ПВДХ на механические свойства ПЭВД при 20° аналогично влиянию ПАН. Существенное отличие состоит в том, что λ_p при малых ϕ больше, чем λ_p ПЭ, а при большем $\phi=0,62$ λ_p остается близкой к λ_p ПЭ (прививка таких количеств ПАН снижает λ_p с 4–5,5 до 2). В результате σ_p растет с увеличением ϕ во всем изученном диапазоне ϕ , а не проходит через максимум, как в случае прививки ПАН.

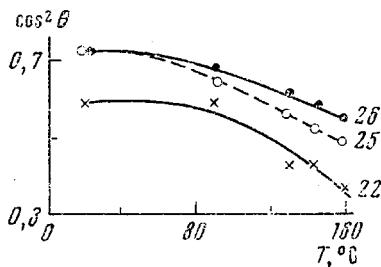


Рис. 6. Влияние отжига в изометрическом состоянии на ориентацию ПЭ в привитых пленках. Здесь и на рис. 8 цифры у кристаллических номера образцов

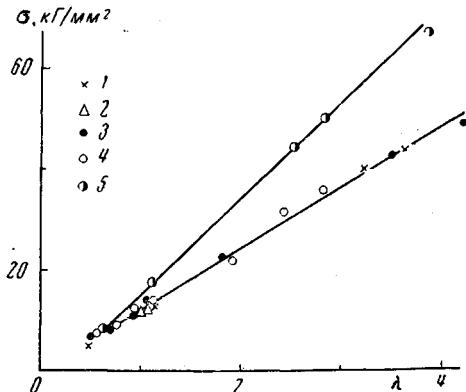


Рис. 7. Зависимость прочности при -196° пленок с привитым ПВДХ от степени вытяжки для образцов ПЭВД с $d=100 \text{ мкм}$ (1), ПЭНД ($d=30 \text{ мкм}$) (2); 9 (3), 10' (4) и 11 (5)

Эффективность влияния привитых ПАН и ПВДХ на ПЭНД значительно выше, чем на ПЭВД (табл. 2, образцы 7, 13). Небольшое содержание ПАН ($\phi=0,24$) увеличивает E_a от 12,5 до 27 кГ/мм^2 , но уменьшает λ_p от 8–9,5 до 1,5–1,9, в результате чего σ_p' падает в 1,6 раза, а σ_p — почти на порядок. Такая же объемная доля ПВДХ увеличивает E_a до 30 кГ/мм^2 и немного уменьшает λ_p так, что σ_p' увеличивается с 5,3 до $6,2 \text{ кГ/мм}^2$, а σ_p остается близкой к исходной величине. Прививка ПВДХ в ориентированном ПЭНД (образец 14) приводит к снижению прочности на треть при $\phi=0,65$.

Известно [13], что прогрев ПАН, особенно на воздухе, приводит к межмолекулярному спшиванию и другим сложным химическим необратимым превращениям, в результате которых ПАН утрачивает термопластичность. Если бы ПАН образовывал непрерывные по объему образцы структуры и растяжение привитых пленок происходило бы за счет его деформации, термообработка привела бы к резкому изменению характера диаграммы растяжения. Однако, выдержка при 180° на воздухе в течение 3 час. и при 280° в вакууме в течение 1 часа мало влияет на свойства образца 5 с $\phi=0,33$ (табл. 2), сохранившего способность к значительным удлинениям при 20° . Следовательно, привитые структуры ПАН дисcretны.

Выше $T_{\text{пл}}^{\text{ПЭ}}$, равной 110° для ПЭВД и 135° — для ПЭНД, ПЭ находится в вязкотекучем состоянии и не обладает измеримой прочностью. Но привитые пленки имеют диаграммы растяжения, похожие на диаграммы растяжения кристаллического ПЭ при 20° . При достижении $\lambda=1,2-1,3$ у образцов расплавленного привитого ПЭ также образуется «шейка» (рис. 10). Прочность растет с увеличением ϕ и достигает значительных величин (следует учитывать, что испытания проводили на воздухе в условиях интенсивной термоокислительной деструкции). Так, при 140° ПЭВД с ПАН при $\phi=0,33$ (образец 5) имеет $\sigma_p=8,5 \text{ кГ/мм}^2$ и $\lambda_p=5,4-6,7$, что близко к $\sigma_p=9 \text{ кГ/мм}^2$ и $\lambda_p=4,5$ для ПЭ при 20° .

В табл. 5 приведены результаты опытов, в которых изучали влияние радиации на механические свойства трех образцов ПЭ, содержащих значительные количества привитых полимеров различной природы: ПАН, ПВДХ и ПММА, привитого методом пост-полимеризации. Под действием γ -излучения ($20^{\circ}, D=30 \text{ Мрад}$) ПЭ и ПАН спиваются, а ПВДХ и ПММА деструктируются. В результате деструкции привитые структуры, во-первых, превращаются в непривитые, а во-вторых, теряют прочность. Различия в радиационной стойкости привитых структур приводят к различиям

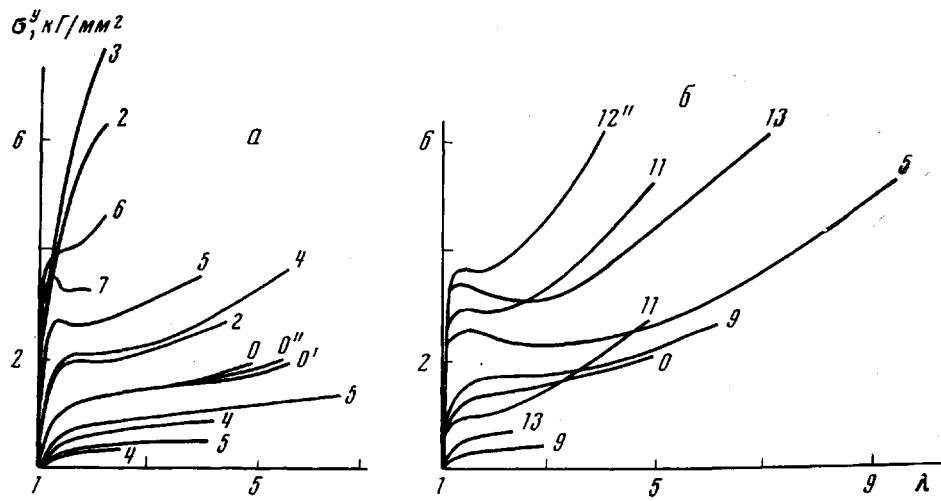


Рис. 8. Диаграммы растяжения пленок ПЭ с привитыми ПАН (а) и ПВДХ (б) при 140° (4, 5, 9, 11); 145° (13) и 180° (4, 5, нижние кривые): 0 — ПЭВД; 0' — образец ПЭВД, облученный дозой 3 и 0'' — 30 Мрад

в изменениях механических свойств привитых образцов, зависящих от температуры испытания, т. е. от состояния ПЭ в процессе нагружения. Облучение влияет на прочность ПЭ и ПЭ с привитым ПАН. Прочность ПЭ с ПВДХ и с ПММА при -196° снижается вдвое, при 20° — в 2,3 раза для ПВДХ и в 1,4 раза для ПММА, а при 140° — от 13,2 до 0,05 кГ/мм² для ПВДХ и от 2,5 до 0,03 кГ/мм² для ПММА, т. е. до уровня прочности расплавленного спирального ПЭ. Следовательно, разрушение химических связей между ПЭ и привитыми структурами лишает их способности усиливать ПЭ и повышать теплостойкость его ориентированных структур.

Размягчение ПАН диметилформамидом, не влияющим на свойства ПЭ, превращает привитые структуры из усиливающих в пластифицирующие, что резко изменяет свойства образцов с привитым ПАН. Так, при растяжении в среде ДМФА при 20° образца с $\phi=0,56$ происходит увеличение σ_p с 2 до 4 и снижение E_u с 46 до 2 кГ/мм^2 , σ_p' с 4,7 до $1,3 \text{ кГ/мм}^2$, что близко к соответствующим величинам для ПЭ при пересчете на долю его в образце.

Таблица 5

Влияние радиации на механические свойства привитых пленок ПЭ ($D = 30 \text{ Mrad}$, вакуум, 20°)

Привитый полимер	Φ	$T, ^\circ\text{C}$	До облучения			После облучения		
			$E_{H_2}^*$, $\frac{\text{Дж}}{\text{нм}^2 \cdot \text{Дж}}$	σ_p^y , $\frac{\text{Дж}}{\text{нм}^2 \cdot \text{Дж}}$	λ_p	$E_{H_2}^*$, $\frac{\text{Дж}}{\text{нм}^2 \cdot \text{Дж}}$	σ_p^y , $\frac{\text{Дж}}{\text{нм}^2 \cdot \text{Дж}}$	λ_p
ПАН	0,28	-196	—	13,2	—	—	13,3	—
		20	4,2	2,0	4,0—5,0	9,0	4,2	2,1
		20	13,0	3,9	4,2—5,6	19,1	14,0	4,1
		180	0,9	0,5	2,2—2,5	1,1	0,9	0,5
ПВДХ	0,57	-196	—	17,3	—	—	8,4	—
		20	21,0	5,4	4,2—4,8	24,3	18,0	2,8
		140	6,0	2,8	4,5—4,9	13,2	0,3	0,04
ПММА	0,75	-196	—	14,5	—	—	7,5	—
		20	42	4,2	1,4—1,9	7,2	46,0	4,2
		140	3,9	0,7	2,8—5,4	2,5	—	0,03

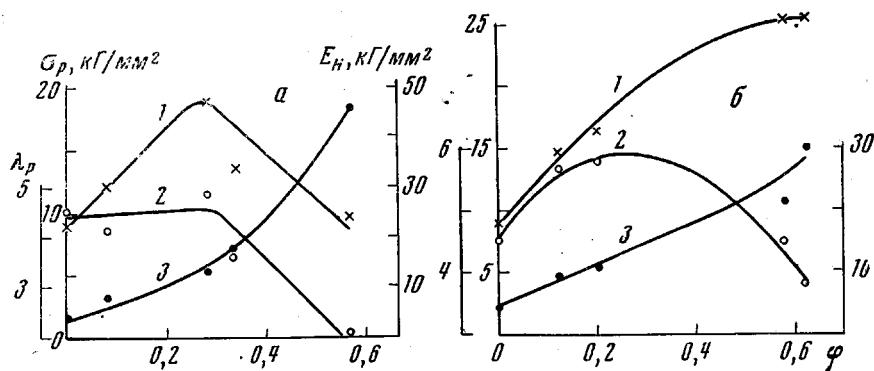


Рис. 9. Зависимости разрывных напряжения (1), удлинения (2) и начального модуля упругости (3) привитых пленок ПЭ от объемной доли ПАН (а) и ПВДХ (б)

Из приведенных результатов изучения физико-химических свойств привитых пленок видно, что в зависимости от условий они ведут себя либо как наполненные, либо как пространственные полимерные материалы и преобладание признаков первых или вторых зависит от состояния полимера во время испытания свойств пленок. Привитые пленки подобно спицотому ПЭ имеют большие величины гель-фракций в растворителях для ПЭ, сохраняют ориентированные структуры при температурах, значительно превышающих $T_{\text{пл}}^{\text{ПЭ}}$, при нагружении в расплавленном состоянии не переходят в вязкотекущее состояние и способны к значительным обратимым деформациям, причем модуль упругости при 140° у образца 22 с ПМАК ($\varphi=0,025$) равен 3 кГ/см², а у образца 16 ($\varphi=0,09$) — 30,4 кГ/см². Такие высокие значения модуля у спицотых полимеров достигаются при концентрациях спивок 10¹⁹—10²⁰ см⁻³, что в 10—100 раз выше расчетной предельной концентрации спивок и привитых цепей в этих образцах.

Несоответствие между ожидаемыми и наблюдаемыми свойствами привитых полимеров послужило поводом для гипотезы о механизме сенсибилизации полифункциональными мономерами процесса спшивания полимеров [4], который позже использовали для объяснения особенностей свойств систем, подобных изученным в данной работе. Однако для ПЭ с ПВДХ и ПМАК такой механизм исключен даже при прямом облучении; при пост-полимеризации этот механизм исключается для любой системы.

Вместе с тем привитые пленки обладают способностью к значительным деформациям, не свойственной сильно спицотым полимерам, и высокой прочностью в расплавленном состоянии, которая растет пропорционально φ и в первом приближении одинакова для пленок с ПАН и с ПВДХ и независимо от условий прививки, определяющих концентрации, размеры привитых структур и распределение их в образцах. Сорбция привитыми пленками растворителя привитого полимера, не влияющего на ПЭ, вызывает резкое уменьшение влияния привитого полимера на деформационные и прочностные свойства ПЭ; после удаления растворителя эффекты восстанавливаются. При изометрическом нагреве ориентированных привитых пленок напряжения сохраняются только до температуры размягчения или разрушения привитых полимеров (рис. 4, 5).

Известно [14], что введение в полимеры частиц активного наполнителя в концентрациях такого же порядка, как концентрации привитых цепей в изученных пленках, придают им все отмеченные выше свойства пространственного полимера. Естественно предположить [6], что в привитых пленках микрочастицы привитых полимеров — привитые структуры — функционируют как частицы активных наполнителей. Это предположение хорошо согласуется с обсужденными выше особенностями механизма процесса привитой полимеризации в пленках ПЭ и их физико-химических

свойств. Прямые структурные исследования также подтверждают существование частиц микрофазы привитых полимеров в ПЭ. На рентгенограммах под большими углами образцов с ПВДХ есть рефлексы и ПЭ и ПВДХ (рис. 3). На рентгенограммах под малыми углами для ПЭ с привитым ПАН имеется рассеяние от привитых структур размером порядка 10^2 Å [7, 15, 16].

Эффекты усиления полимера активными наполнителями могут иметь место только если их частицы прочно связаны с полимером и сохраняют высокий модуль упругости, когда полимер размягчен [14]. В данной работе привитые полимеры удовлетворяют этим требованиям, чем и обусловлен сходный характер влияния их на свойства ПЭ. Когда эти условия нарушались, наблюдались отмеченные выше ожидаемые резкие изменения физико-химических свойств привитых пленок и зависимость их от природы привитого полимера. Наглядно это проявилось в опытах по влиянию радиации на механические свойства пленок с различными привитыми полимерами (табл. 5). До облучения все образцы были усилены привитыми структурами, а после облучения в одинаковых условиях спивающиеся ПЭ с ПАН сохранили механические свойства, а образцы с деструктирующимися ПВДХ и ПММА утратили признаки усиленного ПЭ. Следует отметить, что в этих опытах разрушение химических связей между ПЭ и привитыми структурами происходило в условиях, при которых не изменились надмолекулярные структуры материала.

Различия в свойствах привитых структур проявляются при вытяжке пленок при 20° . Пленки с ПВДХ даже при больших φ подвергаются значительным деформациям как ПЭ, поскольку ПВДХ ориентируется в такой же степени как и ПЭ. Для пленок с ПАН λ предельные резко убывают с увеличением φ , поскольку вытяжка происходит практически только за счет ориентации ПЭ (ПАН почти не ориентируется [7]). Пленки с ПМАК уже при малых φ вытягиваются лишь до небольших λ , пленки с ПАН — при больших φ (при $\varphi > 0,4$ образцы хрупко разрушаются). Однако изменением условий вытяжки эти различия можно устранить. Так, хрупкие пленки с ПМАК в среде метанола, пластифицирующего привитые структуры, могут быть вытянуты до $\lambda = 2-3$ при 20° (табл. 3). После удаления метанола вытянутые пленки утрачивают способность усаживаться даже при нагреве выше $T_{\text{пл}}^{\text{пп}}$. Следовательно, привитые структуры ПМАК так сильно взаимодействуют друг с другом, что образованные ими в аморфных областях пленки непрерывные вторичные структуры создают как бы «каркас», препятствующий вытяжке образца, фиксирующей его форму и препятствующий релаксации ПЭ.

Величины прочности привитых структур могут быть вычислены из данных по прочности пленок при -196° , когда образцы до разрушения не испытывают необратимых деформаций. В этих условиях нет эффекта усиления основного полимера привитыми структурами, и прочность образцов аддитивно складывается из прочностей ПЭ и привитого полимера [8]

$$\sigma_p = (1-\varphi)\lambda_1 K_1 + \varphi \cdot K_2 \lambda_2, \quad (1)$$

где K_1 и K_2 — прочность изотропных ПЭ и привитого полимеров, а λ_1 и λ_2 — их степени ориентации соответственно. Для образцов с ПВДХ можно принять, что $\lambda_1 = \lambda_2 = \lambda$, тогда

$$\sigma_p = \lambda [K_1 + \varphi (K_2 - K_1)] \quad (2)$$

Согласно уравнению (2) по данным, приведенным на рис. 7 для ПВДХ, $K_2 = 22 \text{ кГ/мм}^2$, а после облучения до дозы 30 Мрад в вакууме К ПВДХ снижается до 6 кГ/мм^2 (прочность ПЭ не изменилась). В отличие от ПВДХ, ПМАК снижает прочность пленок (табл. 4). Судя по величине снижения, структуры ПМАК не дают вклада в прочность образца. Вероятно, хрупкое разрушение их происходит на ранних стадиях деформации

образцов, сначала разрушаются привитые структуры, а затем ПЭ, т. е.

$$\sigma_p = (1-\varphi) K_1 \cdot \lambda_1 \quad (3)$$

Выдержка привитых пленок в водном растворе ацетата меди снижает их прочность (возможно, в результате частичной релаксации цепей ПЭ вследствие размягчения структур ПМАК). Зато обработка раствором ацетата меди в ацетоне приводит к повышению прочности. Вероятно, в результате взаимодействий ионизированных групп с ионами меди происходит упрочнение структур ПМАК до 12 и 23 кГ/мм² для образцов 21 и 20 соответственно (рассчитано по соотношению (3)).

При комнатной или повышенной температуре ПЭ находится в высокоэластическом или вязкотекущем состоянии. При растяжении привитых образцов в этих условиях изменяются механические свойства ПЭ. Привитые структуры могут воспринимать нагрузку только как частицы усилителя, т. е. способствовать повышению прочности и упругости ПЭ, если сами обладают достаточно высокой прочностью. Практически интересной особенностью привитых структур, как частиц усилителя, является способность к повышению собственной прочности за счет ориентационной вытяжки, а также эффективности влияния на ПЭ, которым сопровождается удлинение частиц наполнителя. То и другое регулируется подбором природы полимеров и условий растяжения привитых материалов.

Анализ данных, приведенных в табл. 2, позволяет заключить, что объемная доля привитого полимера является основным фактором, определяющим прочностные и деформационные свойства ПЭ. σ_p' при 20 и 140° увеличивается с ростом φ для ПЭ с ПАН и для ПЭ с ПВДХ приблизительно одинаково вплоть до $\varphi=0,6$. По эффективности привитые структуры близки к кристаллитам: образец 5 с $\varphi=0,33$ ПАН при 140°, когда ПЭ расплавлен и кристаллитов нет, имеет величины σ_p и λ_p , близкие к таковым для исходного ПЭ при 20°. Следовательно, для объяснения результатов изучения свойств привитых пленок при температуре ниже $T_{\text{пп}}^{\text{ПЭ}}$ следует формально учитывать суммарную эффективную объемную долю кристаллитов и привитых структур. Так, прививка близких количеств ПАН в образце 7 ПЭНД ($\varphi=0,24$) и в образце 5 ПЭВД ($\varphi=0,28$) дает различные эффекты. Для ПЭВД при 20° E_n возрастает втрое (становится близким к E_n ПЭНД), и σ_p' увеличивается вдвое, что при сохранении λ_p приводит к удвоению σ_p . Для ПЭНД величина E_n тоже увеличивается в два раза, но σ_p' несколько снижается и резко уменьшается λ_p и соответственно σ_p . Объемная доля кристаллитов в ПЭВД ~0,5, в ПЭНД ~0,8. Вероятно, у ПЭНД она достигает оптимальной величины. В привитом ПЭВД с $\varphi=0,24$ суммарная доля кристаллитов и привитых структур приближается к оптимальной и свойства улучшаются, а в привитом ПЭНД, наоборот, становится избыточной и ухудшает способность ПЭ к ориентационной вытяжке.

Пленки, привитые методом прямого облучения, имеют градиент φ ПАН по сечению: в поверхностном слое φ много больше среднего φ (указанного в табл. 2) и φ в внутренних слоях. Поэтому разрушение образца происходит при малых λ_p , когда ПЭ во внутренних слоях слабо ориентирован и имеет сравнительно низкую прочность. Так, образец 6 с $\varphi=0,57$, привитый методом прямого облучения, имеет $\lambda_p=1,9-2,2$ с $\sigma_p=9,6$ кГ/мм², а образец 4 с меньшим содержанием ПАН ($\varphi=0,28$), но привитый методом пост-полимеризации равномерно по сечению пленки, имеет $\lambda_p=4,2-5,6$ и $\sigma_p=19,1$ кГ/мм².

Прочность пленок при 20 и 140°, естественно, зависит от последовательности стадий вытяжки и прививки (табл. 2). Привитые и затем вытянутые пленки имеют повышенную прочность. Прививка в уже ориентированных пленках повышает прочность в тех случаях, когда при испытаниях происходит дополнительная ориентационная вытяжка образцов и эффект усиления ПЭ привитыми структурами перекрывает эффект умень-

шения прочности в результате уменьшения доли ориентированного ПЭ в сечении образца. Например, образцы 2 и 3 ПЭВД с $\lambda=3$ после прививки небольших количеств ПАН имели $\lambda_p=1,6-2,2$ и немого повышенную σ_p . Обычно прививку проводят в готовых предельно ориентированных волокнах и пленках и, естественно, наблюдаются снижения их прочности (этот эффект принято объяснять разрушением фибрillлярной структуры материала [1,3]).

Повышение теплостойкости ориентированных структур ПЭ при изометрическом отжиге наблюдается при любой последовательности стадий прививки и вытяжки. В этом случае также сохраняется различие в эффективности влияния привитых структур на ПЭНД и ПЭВД (рис. 6), поскольку их молекулярные веса равны 10^5 и $2 \cdot 10^4$ соответственно. При отжиге в свободном состоянии образцы, вытянутые после прививки, усаживаются почти полностью, в отличие от образцов, вытянутых до прививки.

Проведенный анализ результатов изучения структуры и механических свойств ориентированных пленок ПЭ, модифицированных прививкой трех различных полярных полимеров в диапазоне температур, охватывающем все состояние ПЭ, доказывает возможность осуществления систематического подхода к проблеме связи между природой привитых полимеров, условиями проведения прививки и физико-химическими свойствами привитых полимерных материалов с позиций механизма усиления их привитыми структурами. Методом прививки можно выращивать «частицы» активного наполнителя в полимерных ориентированных материалах на любой стадии их изготовления, регулируя условиями синтеза распределения размеров и концентраций их по сечению и в аморфных микрообластях материала. Последовательная прививка разных мономеров или смесей мономеров позволяет в широких пределах изменять физико-химические поверхностьные и объемные свойства привитых структур и подбирать оптимальные взаимодействия их с макромолекулами матриц, обеспечивающие материалам нужный комплекс механических свойств.

Белорусский государственный университет
им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
16 V 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Баттерд, Д. У. Трегер, Свойства привитых и блок-сополимеров, «Наука», 1970.
2. Р. М. Лившиц, З. А. Роговин, Прогресс полимерной химии, под ред. В. В. Коршака, «Наука», 1969, стр. 158.
3. Г. А. Клейн, Л. Х. Осинова, М. П. Тихомолова, А. Н. Филиппов, Действия ядерных излучений и радиационная прививка на волокнах, «Легкая промышленность», 1968.
4. G. Odian, B. S. Bernstein, J. Polymer Sci., A2, 2835, 1964.
5. Б. Л. Щетлина, Высокомолек. соед., А10, 2018, 1968.
6. А. И. Куриленко, Докл. АН СССР, 203, 1078, 1972.
7. А. И. Куриленко, Л. П. Круль, В. Н. Калинин, Высокомолек. соед., А15, 1942, 1973.
8. А. И. Куриленко, В. Н. Калинин, Докл. АН БССР, 16, 715, 1972.
9. С. Л. Добрецов, А. И. Куриленко, В. А. Темниковский, Механика полимеров, 1966, 944.
10. А. Чарлзби, Ядерные излучения и полимеры, Изд-во иностр. лит., 1962.
11. В. В. Воеводский, Физика и химия элементарных химических процессов, «Наука», 1969.
12. А. И. Куриленко, Л. П. Круль, В. П. Якимцов, Высокомолек. соед., Б14, 243, 1972.
13. Химические реакции полимеров, т. 1, под ред. Е. Феттеса, «Мир», 1967.
14. Усиление эластомеров, под ред. Д. Крауса, «Химия», 1968.
15. А. И. Куриленко, Л. П. Круль, В. И. Герасимов, Вестник БГУ, серия 2, 1973, № 1, 79.
16. А. И. Куриленко, Л. П. Круль, Докл. АН СССР, 207, 401, 1972.