

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XVII

1975

№ 11

УДК 541.64:547.538.141

ПОСТ-РАДИАЦИОННАЯ ПРИВИВКА СТИРОЛА К ПЛЕНКАМ ПОЛИЭТИЛЕНА, ЗАКРИСТАЛЛИЗОВАННЫМ В РАЗЛИЧНЫХ УСЛОВИЯХ

Н. А. Миронов, В. Г. Никольский

Исследована кинетика процесса радиационной прививки сополимеризации стирола из газовой фазы к пленкам ПЭ высокой (ПЭВП) и низкой плотности (ПЭНП). Пленки ПЭ закристаллизованы в условиях быстрого (~ 2000 град/мин) и медленного (~ 2 град/мин) охлаждения из расплава. Обнаружено, что медленное охлаждение из расплава приводит к увеличению в 1,3–2 раза радиационного выхода радикалов, квазистабильных в ПЭ при 20° . Приведены данные о влиянии структуры и толщины пленок ПЭ на кинетику и величину прививки. Найдено, что в интервале толщин 60–100 мкм величина прививки у пленок, полученных в условиях медленного охлаждения, в 2 раза больше, чем у закаленных. Обнаружено, что у закаленных пленок распределение прививки по объему равномерно в широком интервале толщин (200–800 мкм для ПЭНП и 60–200 мкм для ПЭВП). Приведены данные о влиянии толщины, структуры пленок, а также дозы облучения на характер кинетики процесса прививки. Обнаружены экстремальные зависимости величины прививки от дозы облучения. На основании полученных данных построена феноменологическая модель, объясняющая закономерности процесса радиационной прививки.

Радиационная прививка различных мономеров методами пост-эффекта с успехом используется в настоящее время для модификации ПЭ. Большое число работ посвящено исследованию кинетики процесса, влиянию температуры, дозы облучения, давления паров мономера и других факторов на скорость, предельное значение прививки, на распределение привитого сополимера по объекту исходной матрицы [1–5]. Исследовалось также, как зависит прививка от структуры молекул ПЭ, от концентрации боковых групп и от их размера [6]. В работах [5, 7] показано, что прививка к полиэтилену высокой плотности (ПЭВП) протекает с большим выходом, чем к полиэтилену низкой плотности (ПЭНП). К сожалению, до настоящего времени практически не уделялось внимания изучению влияния условий кристаллизации ПЭ, его надмолекулярной структуры на процессы прививки. Вопрос этот является весьма существенным, поскольку от условий кристаллизации зависят и степень кристалличности полимера и его физико-механические свойства, которые должны играть первостепенную роль в процессе прививки. Поэтому использование в процессах привитой сополимеризации ПЭ, подвергнутого специальной термообработке, надо рассматривать как один из способов, направленных на увеличение скорости прививки, получение привитых систем с необходимым распределением привитого сополимера и т. д.

В настоящей работе исследовано влияние условий кристаллизации пленок ПЭВП и ПЭНП на их структуру, а также на кинетику процесса пост-радиационной прививки стирола к этим пленкам.

Таблица 1

Структурные параметры образцов ПЭ

Образец	ρ , г/см^3	$K_{\text{плотн.}}$, %	$K_{\text{рент.}}$, %	Сорбция стирола, %	Средний размер сферолита, мкм	Образец	ρ , г/см^3	$K_{\text{плотн.}}$, %	$K_{\text{рент.}}$, %	Сорбция стирола, %	Средний размер сферолита, мкм
A-1	0,9171	51	27	5,0	Не наблюдалась	A-2 M-1 M-2	0,9191 0,9384 0,9615	53 51 85	40 54 80	2,4 1,6 0,7	6-9 3-6 15-20

В работе использованы: ПЭНП Alkathene WIG-11 ($M_w=25\,000$; $T_{\text{пл}}=110^\circ$, концентрация CH_3 -групп на 1000 атомов углерода ~ 30); ПЭВП Manolene 6002 ($M_w=500\,000$; $T_{\text{пл}}=127^\circ$, концентрация CH_3 -групп <10 на 1000 атомов углерода). Мономер — стирол, отмытый от ингибитора и перегнанный под вакуумом.

Пленки образцов ПЭ толщиной от 20 до 1500 мкм готовили прессованием между полированными фольгами толщиной 30 мкм при 170° и давлении 100 ат в течение 30 мин.; затем часть образцов охлаждали в смеси лед — вода, причем скорость охлаждения в интервале $170-60^\circ$ составляла $(1,5-2) \cdot 10^3$ град/мин (в дальнейшем мы будем обозначать такие образцы Alkathene и Manolene символами A-1 и M-1 соответственно); остальные образцы охлаждали в прессе со средней скоростью 1,5-3 град/мин (образцы A-2 и M-2).

Плотность образцов ρ определяли методом градиентных труб (табл. 1). Кристалличность определяли рентгенографически $K_{\text{рент.}}$ на установке УРС-50И по методу Германа и Вейдингера [8], либо по плотности ($K_{\text{плотн.}}$) по формуле $K=(\rho-\rho_a)/(\rho_k-\rho_a)$, где $\rho_a=0,850$, а $\rho_k=0,980 \text{ г/см}^3$ и $0,985 \text{ г/см}^3$ для образцов А и М соответственно [9].

Исследовали также сорбцию стирола при 20° в насыщенных парах. Величина сорбции за 3 часа приведена в табл. 1.

Образцы ПЭ облучали при -196° в вакууме γ -лучами Co^{60} ; мощность дозы 1,5 Мрад/час.

На спектрометре РЭ-1301 определяли концентрацию радикалов в ПЭ непосредственно после облучения при -196° , а также изменение концентрации радикалов в процессе хранения при 20° в вакууме.

Прививку стирола осуществляли методом пост-эффекта при 20° в атмосфере насыщенных паров мономера. Начинали прививку через 1,5 часа после нагревания облученного ПЭ до 20° . Методика прививки описана в работе [10]. После окончания прививки привитые образцы промывали в бензole 24 часа и сушили в вакууме до постоянного веса. Количество отмытого гомополимера во всех случаях не превышало 5% от веса привитого образца. Выход прививки определяли как $\Delta P = (P - P_0)/P_0 \cdot 100\%$, где P — вес привитого и отмытого образца, P_0 — исходный вес полимера.

Исходные и привитые образцы изучали с помощью поляризационного микроскопа МИМ-7 в проходящих и отраженных лучах. Хорошо сформированные сферолитные структуры со средним размером 20 мкм наблюдали только у образцов M-2. При исследовании образцов A-2 и M-1 наблюдали более мелкие надмолекулярные образования (табл. 1). Образцы A-1 были оптически совершенно прозрачны до толщины ~ 300 мкм. По-видимому, при столь высокой скорости охлаждения образование сферолитов в образце A-1 вообще не происходит, а кристаллизация ограничивается образованием отдельных ламелей [11].

Как видно из табл. 2, условия кристаллизации пленок ПЭ практически не влияют на общий выход радикалов, образующихся в облученных образцах при -196° . Однако после нагревания до 20° в облученных образцах A-2 и M-2 сохраняется более высокая концентрация радикалов, чем в образцах A-1 и M-1 соответственно. Период полураспада этих радикалов при 20° равен ~ 5 час. и лишь в слабой степени зависит от типа образца.

При исследовании процесса привитой сополимеризации оказалось, что прививка к образцам A-2 и M-2 характеризуется более высокими значения-

Таблица 2
Концентрация радикалов [R]
в облученном ПЭ
(доза 5 Мрад)

Образец	Облучение и хранение при $[R] \cdot 10^{-18}$, спин/г	Хранение в вакууме при 20° , часы		
		1	5	25
A-1	9,3	3,6	2,0	1,0
A-2	10,6	4,8	2,5	1,1
M-1	9,6	9,8	3,4	2,2
M-2	10,9	22,0	8,1	5,1

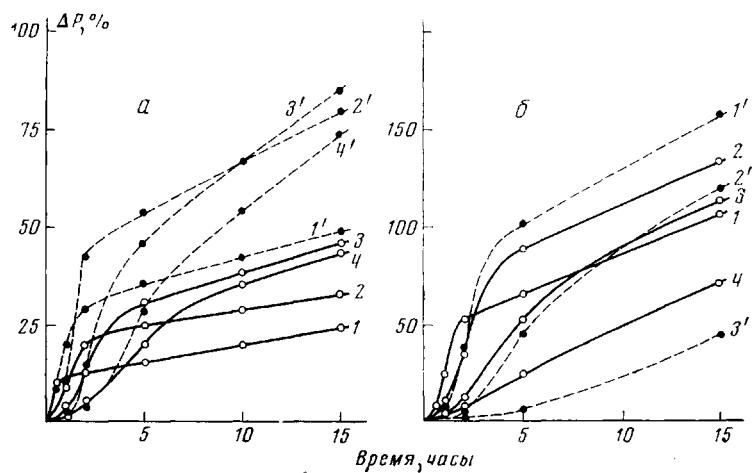


Рис. 1. Зависимость величины прививки стирола к предварительно облученным образцам А-1 (1-4), А-2 (1'-4') (*a*) и М-2 (1'-3') (*b*) при 20° и толщине пленки: *a*—50 (1, 1'); 100 (2, 2'); 500 (3, 3'); 750 (4, 4'); *b*—50 (1, 1'); 100 (2, 2'); 200 (3, 3') и 500 мкм (4), доза облучения 1 Мрад

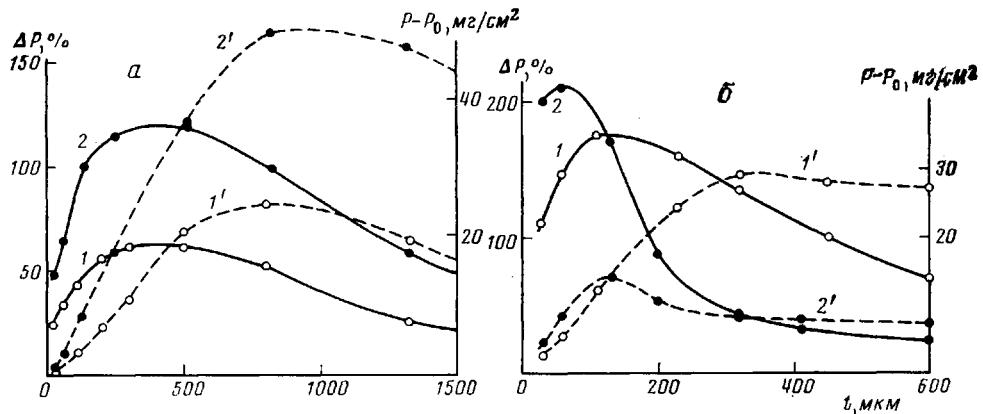


Рис. 2. Зависимость величины прививки стирола ΔP (1, 2) и $P - P_0$ (1', 2') при 20° от толщины пленки ПЭ:
a: 1, 1' — А-1; 2, 2' — А-2; *b*: 1, 1' — М-1; 2, 2' — М-2; доза облучения — 1 Мрад, время прививки — 25 час.

ми скорости и выхода по сравнению с прививкой к А-1 и М-1 (рис. 1). Наиболее сильно это проявляется у образцов А-2, а также у тонких образцов М-2. На кинетических кривых образцов, облученных до дозы в несколько мегарад, наблюдается начальный индукционный период, когда скорость прививки сравнительно невелика. Затем скорость резко возрастает — начинается быстрая стадия прививки, продолжительность которой от одного до нескольких часов. Одновременно происходит быстрое увеличение размеров образца. После этого скорость прививки уменьшается в несколько раз, хотя величина ΔP на следующей медленной стадии прививки продолжает еще увеличиваться* в течение длительного времени (>100 час.). Как видно из рис. 1, увеличение толщины пленки сопровождается постепенным увеличением индукционного периода прививки; при этом, начиная с некоторой предельной толщины пленки, быстрая стадия прививки вообще

* Как правило, на этом этапе происходит равномерное увеличение всех размеров привитого образца.

щее не наблюдается. На рис. 2 приведена зависимость величины ΔP , а также $P - P_0$ от толщины исходной пленки ПЭ. В каждом случае можно выделить начальный участок, на котором ΔP увеличивается с ростом толщины пленки (так называемый «эффект толщины» [5, 12]). На втором участке кривой величина ΔP практически не меняется с увеличением толщины пленки. Наиболее сильно это выражено у образцов А-1 в интервале 100—800 мкм. И, наконец, в области больших толщин наблюдается постепенный спад величины ΔP . Последнее обстоятельство связано с повышением индукционного периода прививки у таких толстых пленок и с исчезновением у них быстрой стадии прививки. У медленно охлажденных образцов спад величины ΔP происходит очень круто и даже сопровождается уменьшением величины $P - P_0$. Ранее уже отмечали [5], что при комнатных температурах прививка мономеров к толстым пленкам ПЭВП идет с небольшим выходом. Предполагается, что в таких условиях прививка сильно затруднена. Как следует из результатов настоящей работы, существенную роль играет при этом наличие у ПЭ сферолитной структуры и размер сферолитов. Полученные медленным охлаждением крупносферолитные пленки ПЭ обладают более высокой жесткостью. Поэтому, несмотря на высокую концентрацию радикалов, выход прививки у толстых пленок М-2 значительно меньше, чем у пленок М-1 равной толщины. Аналогичная картина наблюдается при сравнении образцов А-1 и А-2, но только в случае очень больших l .

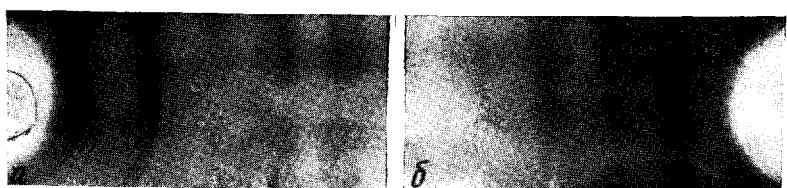
Обнаружено, что у всех исследованных образцов ПЭ форма кинетической кривой $\Delta P = f(t)$ существенно зависит от величины дозы. В частности, при малых дозах (до 0,1—0,3 Мрад), даже у тонких пленок ПЭ не наблюдается начала быстрой стадии прививки стирола: ΔP при этом плавно увеличивается во всем исследованном интервале до 100 час. Таким образом, быстрая стадия прививки проявляется, начиная с некоторого предельного значения дозы, и только у достаточно тонких образцов. При этом увеличение дозы приводит к тому, что индукционный период прививки уменьшается (кривые 1—3, рис. 3). При дозах более 5 Мрад индукционный период не превышает 10 мин.: быстрая стадия прививки начинается в этом случае практически сразу после выпуска паров мономера. Характерно, что у толстых пленок, прививка к которым в значительной степени затруднена, увеличение дозы приводит на начальной стадии к замедлению процесса прививки (кривые 1'—3', рис. 3).

С отмеченными выше особенностями прививки стирола к ПЭ связана весьма своеобразная зависимость величины ΔP от дозы (рис. 4). Максимальная величина прививки ΔP_{\max} достигается у любой пленки при некотором оптимальном значении дозы. Чем толще пленка, тем меньше эта оптимальная доза и, следовательно, меньше ΔP_{\max} .

В процессе прививки внешний вид и морфология поверхности пленки изменяются (рис. 5). Уже на первой стадии процесса — во время индукционного периода — наблюдается слабое помутнение пленки. Наиболее сильно это выражено у толстых образцов М-2: за 10—20 час. нахождения в парах мономера образцы становятся постепенно матовыми. Исследование таких пленок с помощью микроскопа показало, что на их поверхности появляются многочисленные выступы и складки размером в несколько микрон. В процессе прививки количество выступов и их размер постепенно увеличиваются, пока они в конце концов не покроют всю поверхность сплошным слоем (см. вклейку к стр. 2519).

Следует отметить, что на начальной стадии прививки таких образцов на торце образуется прозрачный привитой слой шириной несколько десятков микрон. По мере увеличения времени прививки ширина этого слоя увеличивается, распространяясь от периферии к центру, разрушая поверхностные выступы и приводя к постепенному увеличению размеров этого прозрачного кольца. В результате края пленки волнообразно изгибаются, хотя полного «прорастания» пленки не происходит даже за время ~ 100 час.

К статье Л. А. Акопяна и др.



Рентгенограммы полипропаргилового спирта, полученного в присутствии хлористого палладия (а) и ацетилацетоната никеля (б) в пиридине

К статье Н. А. Миронова и В. Г. Никольского, к стр. 2540

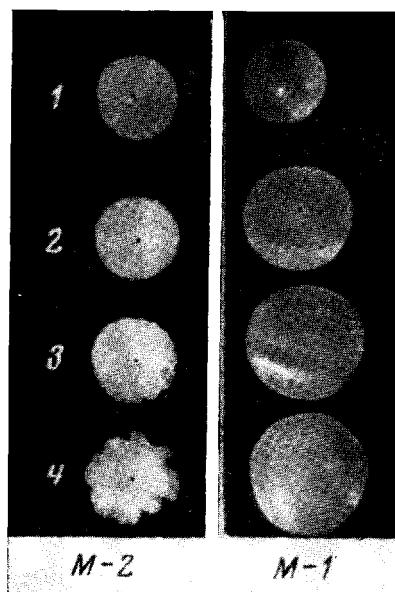


Рис. 5. Изменение внешнего вида образцов ПЭ с привитым стиролом в зависимости от времени прививки:

1 — 5, 2 — 25, 3 — 50, 4 — 100 час.; доза облучения 3 Mrad, 20°, толщина пленки 200 мкм

Иная картина наблюдается у тонких образцов М-2, а также у образцов А-1, А-2 и М-1. Во время быстрой стадии прививки их поверхность становится гладкой и образцы постепенно просветляются. На следующей, медленной стадии прививки образования дефектов поверхности, как правило, не происходит и образцы остаются прозрачными. И только у толстых привитых образцов, когда их толщина превышает 500–800 мкм, а величина ΔP больше 50–100%, наблюдается появление трещин и воронкообразных углублений в приповерхностном слое.

Исследование с помощью поляризационного микроскопа привитых образцов М-2 показало, что при прививке стирола вплоть до 300% сферолиты сохраняются, причем их размер по мере увеличения прививки постепенно возрастает. Это указывает на то, что растяжение пленки не сопровождается полной рекристаллизацией полимера.

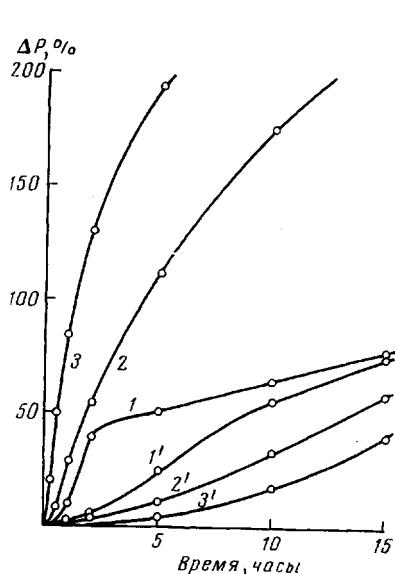


Рис. 3

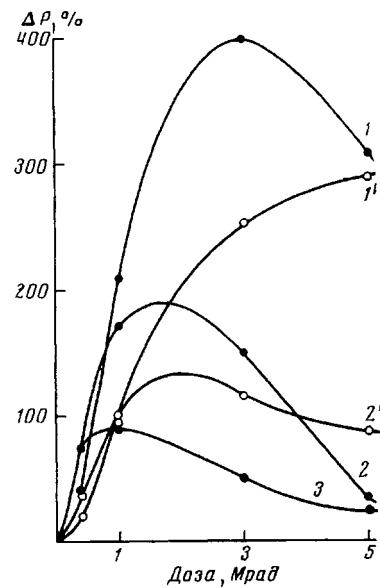


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость величины прививки стирола при 20° к предварительно облученным образцам А-2 от времени прививки при толщине пленок 100 (1–3) и 800 мкм (1'–3'), доза облучения 1 (1, 1'), 3 (2, 2') и 5 Мрад (3, 3')

Рис. 4. Зависимость величины прививки стирола к предварительно облученным образцам М-2 (1–3) и А-2 (1', 2') при 20° от дозы облучения при толщине пленок 50 (1), 100 (1'), 200 (3) и 800 мкм (2'); время прививки – 25 час.

Приведенные выше результаты позволяют сделать несколько важных в практическом отношении выводов. Медленное охлаждение из расплава тонких пленок или волокон дает возможность увеличить выход процесса радиационной привитой сополимеризации и тем самым сократить дозу и время облучения полимера. Толстые пластины, волокна или гранулы ПЭ перед прививкой целесообразно закаливать. В этом случае надо ожидать более равномерного распределения привитого сополимера по объему и более высоких значений ΔP .

Результаты настоящей работы указывают также на то, что условия кристаллизации ПЭ оказывают большое влияние на выход привитой сополимеризации, проведенной методом пост-эффекта, а также на кинетику процесса. В частности, медленное охлаждение ПЭ из расплава приводит к образованию более упорядоченной структуры (табл. 1). В результате увеличивается выход квазистабильных радикалов, которые образуются внутри ламелей (табл. 2), и соответственно увеличивается ΔP .

Наиболее четко увеличение выхода прививки выражено у пленок А-2 и М-2, толщина которых не превышает 100 мкм (рис. 2).

Отметим, что при прививке мономеров к облученному порошку ПЭ или к очень тонким волокнам, когда реакция протекает однородно по объему, величина ΔP увеличивается плавно, пропорционально логарифму времени прививки [13]. Однако при прививке к достаточно толстым пленкам ПЭ, ПП и других полимеров неоднократно наблюдались [14, 15] кинетические кривые, аналогичные приведенным на рис. 1. Наличие в таких случаях индукционного периода и последующей быстрой стадии прививки предположительно можно связать с гетерогенным характером процесса: реакция начинается в приповерхностном слое и лишь затем распространяется на более глубокие участки пленки.

Большую роль в процессе гетерогенной прививки, по-видимому, играют те напряжения, которые возникают в пленке во время прививки, постепенно деформируя и растягивая ее. Сразу после впуска паров мономера у облученной пленки ПЭ образуется приповерхностный слой с высоким содержанием привитого сополимера. Этот слой, очевидно, не является равномерным: наиболее высокая концентрация привитых цепей должна наблюдаться в районах микротрещин, пор и других дефектов поверхности, по которым происходит быстрое проникновение мономера в пленку. Набухшие в мономере привитые участки будут оказывать на окружающие их стеки матрицы ПЭ давление, которое проявляется обычно при набухании полимеров в растворителе в замкнутом объеме [16]. Давление набухания приводит к появлению растягивающих усилий, направленных перпендикулярно поверхности, а также вдоль поверхности. При этом можно выделить два крайних случая. Если прививка осуществляется на достаточно жесткие, толстые пленки ПЭ, то усилия, растягивающие пленку, будут значительно ниже напряжения рекристаллизации. В этом случае растяжение пленки сравнительно невелико, и прививка, по-видимому, локализуется в приповерхностном слое (рис. 6, а). Локализации прививки способствует то, что набухший слой привитого сополимера перекрывает все микротрещины и поры в районе поверхности, а диффузия мономера по аморфной части матрицы сопровождается преимущественным образованием привитых цепей в том же приповерхностном слое. В результате скорость прививки не будет возрастать, а увеличение напряжения набухания в приповерхностном слое может привести к образованию многочисленных выступов и складок на поверхности пленки. Наиболее четко такой характер прививки выражен у крупносферолитных образцов М-2, толщиной >100 мкм, и в меньшей степени у более толстых образцов М-4 и А-2.

Второй случай реализуется при прививке на сравнительно тонкие пленки ПЭ, когда усилия, растягивающие пленку, достигают напряжения ее рекристаллизации. Вероятно, в этот момент и начинается автокаталитическая стадия процесса прививки, во время которой образование привитого сополимера сопровождается быстрым растяжением пленки и частичным разрушением структуры полимера. Наиболее вероятной причиной увеличения скорости прививки на этом этапе надо считать то, что рекристаллизация центральной немодифицированной зоны (рис. 6, б) сопровождается повышением концентрации радикалов в неупорядоченных аморфных участках полимера в основном за счет миграции квазистабильных радикалов из ламелей, подвергнутых деформации или частичному разрушению, а также за счет разрыва проходных цепей. В результате зона с наиболее высокой скоростью прививки начинает постепенно смешаться от поверхности к центру пленки (рис. 6, в), обеспечивая непрерывное растяжение как наиболее глубоких, так и приповерхностных слоев пленки. При этом образуются новые микротрещины и поры в приповерхностном слое, непрерывно увеличивается скорость поступления мономера внутрь пленки и соответственно увеличивается скорость прививки.

После того как зона прививки распространится на всю глубину, концентрация мономера по толщине пленки выравнивается, и скорость прививки постепенно начинает снижаться.

Растяжение пленки ПЭ во время быстрой стадии прививки не приводит к полному разрушению структуры ПЭ и гибели всех квазистабильных радикалов. На это указывает, например, наличие сферолитных структур в тонких привитых пленках М-2. По данным работы [2] воздействие стирола на облученный порошок ПЭ приводит к быстрой гибели приблизительно половины квазистабильных радикалов, остальные радикалы медленно исчезают примерно так же, как при сохранении облученного

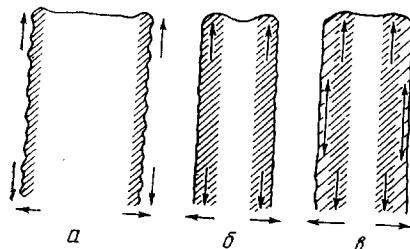


Рис. 6. Схематическое изображение процессов прививки на пленку ПЭ:

а — прививка на жесткую толстую пленку; локализация прививки в приповерхностном слое;
б — начало автокаталитического процесса при прививке на тонкую пленку; в — развитие автокаталитической стадии, смещение зоны прививки к центру пленки (стрелками указаны напряжение, растягивающие пленку)

ПЭ в вакууме. Последняя, медленная стадия прививки, вероятно, связана с постепенным выходом оставшихся радикалов на поверхность ламели, где они вступают во взаимодействие с мономером.

Очевидно, что величина индукционного периода и длительной стадии должны существенно зависеть от толщины пленки, величины исходного модуля, а также от дозы облучения. Обнаруженная в настоящей работе экстремальная зависимость величины ΔP (рис. 4) связана с тем, что с повышением концентрации радикалов и жесткости облученного ПЭ, средняя по объему скорость прививки начинает уменьшаться в результате локализации привитого полимера в приповерхностном слое. Поэтому для пленок, облученных большими дозами, время контакта с парами мономера (24 часа), по-видимому, недостаточно для того, чтобы прививка распространилась по всему объему. При этом увеличение дозы облучения должно приводить к снижению доли ПЭ, модифицированного прививкой и соответственно к уменьшению ΔP .

Приведенная выше феноменологическая модель позволяет удовлетворительно объяснить имеющийся в настоящее время экспериментальный материал о прививке мономеров на предварительно облученный ПЭ. Более того, представления этой модели могут быть весьма полезны и при описании некоторых особенностей процессов радиационной прививки другими методами: наличия индукционного периода при прямом методе прививки [5], наличия индукционного периода, быстрой и медленной стадий при прививке методом пероксидирования, а также наблюдающиеся в ряде случаев экстремальные зависимости выхода прививки от дозы [17].

В заключение следует еще раз отметить, что приведенные в работе данные относятся к прививке в насыщенных парах мономера. Как показали предварительные опыты, уменьшение давления паров мономера влияет на кинетику прививки, затрудняя прививку стирола в случае толстых пленок и резко увеличивая скорость и выход прививки к тонким пленкам.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Баттерд, Д. Трегер, Свойства привитых и блок-сополимеров, «Химия», 1970, стр. 98.
2. T. Yasukawa, T. Takahashi, K. Murakami, K. Araki, T. Sasuga, H. Ohmichi, J. Polymer Sci., 10, A-1, 259, 1972.
3. A. Furuhashi, H. Mukozaka, H. Matsuo, J. Appl. Polymer Sci., 12, 2201, 1968.
4. J. Dobo, F. Ranogajec, I. Dvornik, International Symposium on Macromolecular Chemistry, Budapest, 1969, v. IV, p. 271.
5. F. Ranogajec, I. Dvornik, J. Dobo, Europ. Polymer J. 6, 1169, 1970.
6. A. Furuhashi, M. Kadonaga, J. Appl. Polymer Sci., 10, 127, 1966.
7. D. S. Ballantine, A. Glines, G. Alder, D. J. Metz, J. Polymer Sci., 34, 419, 1959.
8. М. А. Мартынов, К. А. Вылегжанина, Рентгенография полимеров, «Химия», 1972, стр. 15.
9. M. Shida, H. K. Fioker, J. S. Stone, J. Polymer Sci., B4, 347, 1966.
10. Н. А. Миронов, Л. Л. Кочергинская, В. Г. Никольский, Н. Д. Розенблум, Пласт. массы, 1975, № 1, 19.
11. Г. П. Андрианова, Физико-химия полиолефинов, «Химия», 1974, стр. 154.
12. W. K. W. Chen, A. Z. Fridlander, J. Polymer Sci., C4, 1195, 1963.
13. K. Hayakawa, K. Kawase, J. Polymer Sci., 5, A-1, 439, 1967.
14. J. Dobo, A. Somogyi, T. Czvikovszky, J. Polymer Sci., C4, 1173, 1963.
15. C. Rossi, Radiation Research 1966, Amsterdam, 1967, p. 352.
16. Энциклопедия полимеров, «Советская энциклопедия», т. 2, 1974, стр. 318.
17. A. Chapiro, Z. Mankowski, Proc. Second Tihany Symposium on Radiation Chemistry, Budapest, 1967, p. 649.