

**ИЗУЧЕНИЕ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ ПРОЦЕССОВ
МЕХАНОДЕСТРУКЦИИ МАКРОМОЛЕКУЛ В НАГРУЖЕННЫХ
ПРИВИТЫХ ПЛЕНКАХ ПОЛИЭТИЛЕНА**

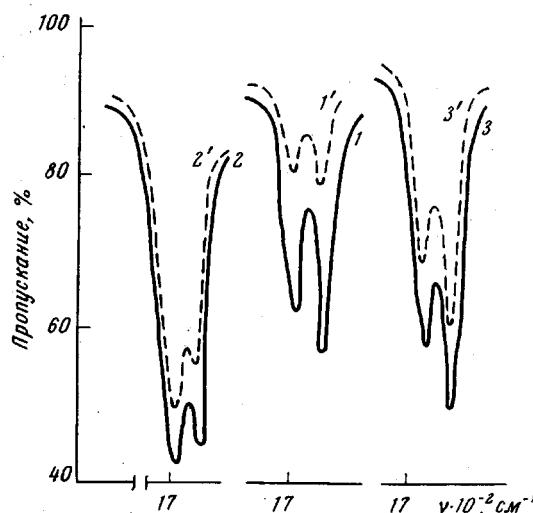
***B. E. Корсуков, A. I. Куриленко, И. И. Новак,
A. A. Шункевич***

Ранее было показано [1, 2], что полиэтиленовые (ПЭ) пленки, модифицированные привитой полимеризацией акрилонитрила (АН) и винилиденхлорида (ВДХ), имеют гетерогенную структуру, причем привитые структуры выполняют функции частиц активного наполнителя.

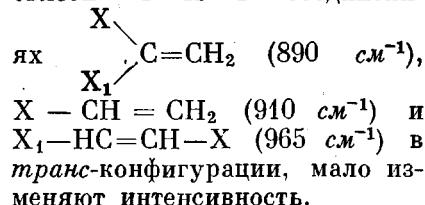
Задача настоящей работы — прямая экспериментальная проверка спра-ведливости этих представлений о механизме влияния привитых полиме-ров на механические свойства полимерных материалов. Для изучения механического разрушения полимеров был применен метод ИК-спект-роскопии [3, 4], что позволило

получить сведения о глубине и механизме механодеструкции нагруженного полимера.

Из рисунка видно, что в ре-зультате нагружения увеличива-ется интенсивность полос по-глощения при 1710 и 1740 см^{-1} , соотвествующих колебаниям карбонильных групп $\text{C}=\text{O}$ в кислотных и альдегидных группировках. Полосы при 890 , 910 и 965 см^{-1} , соответствующие деформационным колебаниям связей $\text{C}-\text{H}$ в соединени-



Спектры поглощения пленок исходного ПЭ (1, 1') и ПЭ с привитыми ПАН (2, 2') и ПВДХ (3, 3') до (1'-3') и после нагружения (1-3)



Прививка ПАН и ПВДХ в ПЭ не приводила к изменению степени ори-ентации цепей ПЭ при вытяжке (таблица). Величины дихроичных отноше-ний R полос при 720 и 730 см^{-1} , характеризующих степень ориентации в кристаллических и аморфных областях [5], у привитых образцов близки к соответствующим величинам для исходного ПЭ.

Прививка увеличивает прочность образцов ПЭ-1 и ПЭ-2. В результате нагружения концентрация кислородсодержащих групп увеличивается во всех образцах, но для привитых это увеличение вдвое меньше, чем для исходных. Так, в исходном ПЭ-1 концентрация альдегидных групп возро-сла от $1,4 \cdot 10^{19}$ до $4,3 \cdot 10^{19}$, кислотных — от $0,4 \cdot 10^{19}$ до $1,5 \cdot 10^{19}$. Сущес-твенно, что природа привитого полимера мало влияет на величину эффек-та. Последовательность стадий прививки и вытяжки также не изменяет основного эффекта (сходные результаты получены для обеих серий).

Кинетическая теория прочности [3] рассматривает разрыв полимерных материалов как термоактивационный процесс распада межатомных хи-мических связей. В нагруженном образце небольшая доля макромолекул оказывается перегруженной. Они разрываются с образованием первичных химически активных радикалов, которые инициируют радикальный цеп-

Характеристика привитых пленок ПЭ

Образец, №*	Мономер	ΔP^{**} , % от веса ПЭ	R_{720}	R_{730}	$\sigma, \text{кг}/\text{мм}^2$	Концентрация кислотных и альде- тидных групп ($c_{720} + c_{730}) \cdot 10^{10}$)
1	—	—	3,1	3,8	8	4,0
2	—	—	4,0	3,1	8	3,0
3	АН	12	3,7	2,9	9	1,6
4	»	18	4,1	3,3	9	2,3
5	ВДХ	31	3,7	2,9	9	1,6
6	—	—	—	—	10	2,5
7	АН	10	—	—	12	1,2
8	ВДХ	30	—	—	11	1,2

* Образцы 1–5 — ПЭ-1, вытянутый в 4 раза после прививки; образцы 6–8 — ПЭ-2, вытянутый в 4,5 раза до прививки.

** ΔP — содержание привитого полимера.

ной процесс разрыва 10^2 – 10^3 соседних макромолекул. Это приводит к образованию микротрещин, накопление которых завершается разрушением образца. С этой точки зрения привитой полимер может влиять на скорость механодеструкции по двум механизмам: снижая либо скорость образования первичных макрорадикалов, либо длину кинетических цепей.

Пленки ПЭ с привитым ПАН и ПВДХ имеют гетерогенную структуру. По данным малоуглового рентгеновского рассеяния [6], привитые блоки в изученных системах имеют средний размер $\sim 200 \text{ \AA}$. Среднее расчетное расстояние между ними не меньше 100 \AA . В такой коллоидной системе только малая доля звеньев ПЭ непосредственно адсорбирована на поверхности частиц привитого полимера, следовательно, химическое взаимодействие с привитым полимером и передача радикалов на него возможны только для небольшой доли ПЭ и привитые цепи не могут существенно повлиять на развитие цепного процесса механодеструкции.

Вероятно, в данном случае их влияние аналогично действию активных наполнителей на эластомеры. В привитых полимерах нагрузка может распределяться на макромолекулы более равномерно, либо на границе раздела фаз основного и привитого полимеров происходит торможение развития микротрещин. Однако это требует дальнейших исследований.

Опыты проводили с пленками нестабилизированного полиэтилена высокого давления (ПЭВД) толщиной 60 $\mu\text{мм}$. Привитую полимеризацию АН и ВДХ вели из газовой фазы по методике [2]. Характеристики привитых пленок ПЭ приведены в таблице.

ПЭ ориентировали вытягиванием образца в четыре раза методом локального нагрева (при 85°) до (серия ПЭ-1) и после прививки (серия ПЭ-2). Прочность образцов определяли на воздухе при комнатной температуре, среднеквадратичная ошибка составляла $\sim 10\%$.

Ориентацию ПЭ и концентрацию концевых групп, содержащих кислород, измеряли методом ИК-спектроскопии в поляризованном свете на спектрофотометре DS-403G. Ориентацию ПЭ оценивали по величинам дихроичного отношения полос при 720 и 730 см^{-1} . Измерение концентрации концевых групп проводили следующим образом. Регистрировали ИК-спектры поглощения ориентированного привитого и исходного ПЭ, затем все образцы выдерживали 3 мин. под одинаковой нагрузкой, после чего снова снимали спектры.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР
Белорусский государственный
университет им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
19 III 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Куриленко, Докл. АН СССР, 203, 1078, 1972.
2. А. И. Куриленко, Л. П. Круль, В. П. Якимцов, Высокомолек. соед., Б14, 342, 1972.
3. С. Н. Журков, В. А. Закревский, В. Е. Корсуков, В. С. Куксенко, Физика твердого тела, 13, 2004, 1974.
4. С. И. Велиев, В. Е. Корсуков, В. И. Веттегренъ, Л. Ф. Шалаев, И. И. Новак, Механика полимеров, 1971, 387.
5. R. G. Snyder, J. Chem. Phys., 47, 1316, 1967.
6. А. И. Куриленко, В. Н. Калинин, Л. П. Круль, Л. Г. Кот, Высокомолек. соед., А16, 98, 1974.