

УДК 541(64+15):532.78

**ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ И ОТЖИГА
ПОЛИПРОПИЛЕНА НА ПОСТ-РАДИАЦИОННУЮ ПРИВИВКУ**

Н. М. Стырикович, Н. А. Миронов, В. Г. Никольский

Исследовано влияние надмолекулярной структуры и геометрии пленок изотактического ПП на процессы пост-радиационной прививки стирола и метилметакрилата из газовой фазы при 20°. Доказано, что медленное охлаждение из расплава, а также увеличение температуры отжига закаленных пленок приводит к образованию более упорядоченной структуры полимерной матрицы и существенно влияет на выход привитого сополимера. Количество сополимера, привитого к отожженным пленкам толщиной 50 мкм, возрастает в 4 раза при увеличении температуры отжига от 40 до 140°. Обнаружены экстремальные зависимости выхода привитого сополимера от толщины пленок и от дозы облучения. Обнаруженные закономерности предположительно объяснены особенностями сорбции мономера облученной полимерной матрицей.

Пост-радиационная прививка различных мономеров к полиолефинам (прививка на «захваченных» радикалах) является одним из распространенных способов их модификации. Большое число работ посвящено изучению влияния различных факторов (дозы облучения, давления паров мономера, температуры и т. д.) на кинетику процесса прививки и на структуру привитого полимера. Однако в литературе почти не рассматривался вопрос о взаимосвязи между исходной надмолекулярной структурой и закономерностями процесса прививки, хотя при прививке мономеров к ПЭ наличие такой взаимосвязи с несомненностью установлено [1–3].

В настоящей работе мы попытались установить, как влияют условия кристаллизации ПП, а также последующего отжига, на выход прививочной полимеризации стирола или метилметакрилата (ММА) к пленкам ПП и на кинетические закономерности этого процесса.

В работе использовали изотактический ПП марки «Моплен» с $M=2 \cdot 10^5$ и $T_{пл}=170^\circ$. Мономеры — стирол и MMA — очищали двойной перегонкой под вакуумом.

Пленки ПП различной толщины (10–700 мкм) готовили прессованием гранул ПП между листами алюминиевой фольги следующими способами: 1) ПП, помещенный в пресс-форму, плавили в течение 30 мин. при 200° и давлении 100 ат, а затем охлаждали до комнатной температуры со средней скоростью 1,5–2 град/мин; 2) ПП плавили в пресс-форме в течение 30 мин. при 220° и давлении 100 ат, а затем резко охлаждали из расплава до 0° в смеси лед — вода.

Полученные пленки исследовали с помощью металлографического микроскопа типа «МИМ-7» в поляризованном свете. Изучение показало, что пленки, полученные по первому способу, имели сферолитную структуру (размеры сферолитов ~100 мкм); во втором случае образцы имели несферолитную, «смектическую» структуру, получаемую обычно при резкой закалке расплава ПП [4, 5].

Полученные пленки отжигали при постоянной температуре в вакууме в термостате НВЕ в течение 5 час. Температуры отжига сферолитного ПП составляли 100 и 160°; «смектические» образцы отжигали в интервале температур 40–160°. Температуру отжига устанавливали с точностью до ±0,2°. После отжига пленки охлаждали со средней скоростью ~1 град/мин до комнатной температуры.

Облучение пленок ПП проводили в вакууме при -196° γ -лучами Co^{60} , мощность дозы 1,5 Мрад/час.

Прививку стирола или ММА проводили методом пост-эффекта в атмосфере насыщенных паров мономера при 20°. Напуск паров в ампулу с облученным ПП производили через 1,5 часа после разогревания образцов до 20°. Методика прививки описана в работе [1]. Время прививки во всех случаях составляло 25 час. Привитые образцы отмывали в бензole от гомополимера в течение 1 суток, а затем сушили в вакууме до постоянного веса. Во всех случаях количество образующегося гомополимера было незначительным и не превышало 3% общего привеса. Количество образующегося сополимера определяли как $P = (P - P_0)/P_0 \cdot 100\%$, где P — вес привитого и отмытого образца, а P_0 — его исходный вес. Плотность исходных и отожженных образцов определяли флотационным методом. Результаты приведены в таблице.

Плотность образцов ПП

Тип структуры ПП	$T_{отж}$, °С	Плотность, g/cm^3
Сферолитный	Без отжига	0,9057
	160	0,9143
Смектический	Без отжига	0,8868
	40	0,8879
	60	0,8889
	80	0,8948
	100	0,8954
	120	0,9033
	140	0,9134
	160	0,9156

На рис. 1 приведены зависимости количества привитого полимера ΔP от дозы облучения, полученные при прививке стирола к сферолитным и «смектическим» пленкам ПП толщиной 100 μm , отожженным при различных температурах. Полученные результаты показывают, что количество привитого полимера, а также характер зависимости существенно зависят от строения исходной пленки. Отжиг «смектических» образцов в интервале температур от комнатной до 100° ведет к резкому возрастанию ΔP во всем исследованном интервале доз (кривые 1–3). Иной вид зависимости величины ΔP от дозы наблюдается у сферолитных и «смектических» образцов, отожженных при 160°: в обоих случаях зависимость носит экстремальный характер. (Следует отметить, что кривая 1 получена для неотожженных «смектических» образцов, которые хранились после получения при 20° в течение нескольких дней.)

На рис. 2 показано, как влияет температура отжига исходного «смектического» ПП на количество привитого сополимера. Эти данные получены при прививке стирола к пленкам «смектического» ПП различной толщины. Обе кривые имеют экстремальный характер, причем величина и положение экстремума существенно зависят от толщины исходной пленки.

На рис. 3 приведены зависимости, связывающие изменение ΔP с толщиной исходной пленки для сферолитного (рис. 3, а) и «смектического» (рис. 3, б) ПП. Все кривые на этих рисунках качественно подобны: на начальном участке ΔP очень быстро растет с толщиной (это явление, так называемый «толщинный эффект», связано с уменьшением скорости обрыва растущих цепей привитого ПС в объеме полимерной пленки [6]); по мере перехода к большим толщинам на кривых появляется отчетливый максимум, величина и положение которого зависят от температуры отжига; затем наблюдается постепенный спад ΔP . Отжиг «смектического» ПП приводит к гораздо более сильному изменению ΔP , чем отжиг сферолитного ПП. Описанные закономерности сохраняются и при прививке к ПП другого мономера — ММА (рис. 4).

Предварительное исследование методом ЭПР образцов ПП, облученных до одинакового значения дозы, показало, что в зависимости от условий кри-

стализации и отжига концентрация радикалов, остающихся в образцах при 20°, меняется в полном соответствии с изменением выхода прививочной полимеризации к тонким пленкам ПП.

Вместе с тем, некоторые особенности процесса прививки — экстремальные зависимости выхода привитого полимера от толщины пленки, от температуры отжига, а также от дозы облучения (рис. 1—4), на первый взгляд, трудно согласовать с кинетикой накопления и гибели радикалов.

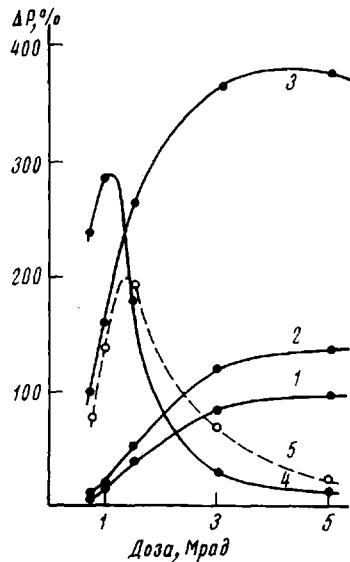


Рис. 1

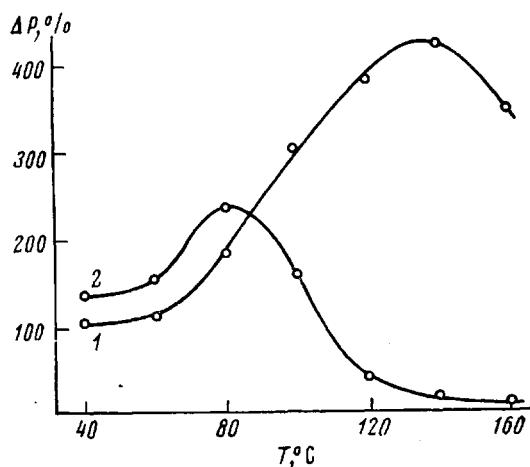


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость количества привитого стирола от дозы облучения для образцов «смектического» ПП без отжига (1) и отожженных при 40 (2), 100 (3) и 160° (4) сферолитного ПП, отожженного при 160° (5). Здесь и на рис. 2—4 температура прививки 20°; время прививки 25 час.

Рис. 2. Влияние температуры отжига на количество привитого стирола к облученным пленкам «смектического» ПП толщиной 50 (1) и 200 мкм (2); доза 3 Мрад

Все эти особенности, по-видимому, можно связать со спецификой процесса сорбции мономера облученной полимерной пленкой.

Как известно, [7], при обычной сорбции, т. е. сорбции в необлученную пленку, набухание полимеров в растворителях обусловлено термодинамическим равенством энергии, выделяющейся в результате взаимодействия полимера с растворителем, и энергии, затраченной на увеличение объема полимера при его набухании. При этом в полимерной матрице возникают напряжения. Если эти напряжения приводят к перестройке структуры полимера, полимер может сорбировать дополнительное количество растворителя и набухать до больших степеней. Особенно большую роль этим напряжениям отводят при неоднородном набухании [8], когда наблюдается резкая граница между набухшими поверхностными слоями и все еще сухой серединой полимерной матрицы [9]. При этом для быстрого набухания полимера по всему объему необходимо, чтобы величина этих напряжений была достаточной для растяжения не только набухших слоев, но и сухой еще середины. В противном случае, начальная скорость процесса мала, причем, чем больше толщина пленки, плотность или кристалличность полимера, тем меньше эта начальная скорость и тем больше полное время набухания [10].

Очевидно, при сорбции мономеров облученной пленкой тенденция к неоднородному набуханию выражена в гораздо большей степени из-за закрепления мономера на активных центрах. Это хорошо прослеживается

по зависимостям $P - P_0$ от толщины, приведенным на рис. 3, 4. Тогда становится понятным, почему за определенное время прививки (25 час.) выход привитого полимера в зависимости от толщины пленки, начиная с некоторой толщины, быстро снижается, а увеличение плотности полимерной матрицы приводит к более резкому снижению выхода прививки

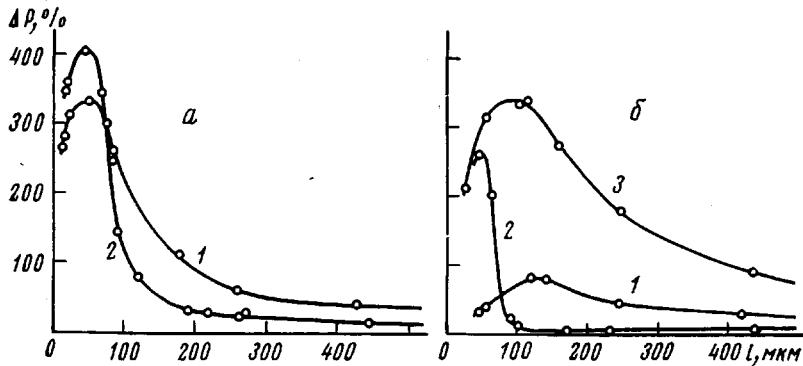


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость количества привитого стирола от толщины исходных сферолитных (а) и «смектических» (б) пленок ПП до отжига (1) и после отжига при 160 (2) и 100° (3); доза 3 Mrad

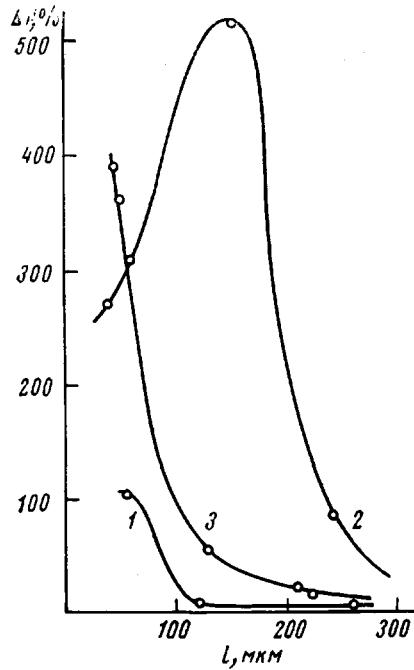


Рис. 4

(рис. 2–4). При прививке на пленки с одинаковой толщиной, но с разной начальной концентрацией радикалов, распределение привитого полимера по объему становится тем более неоднородным, чем выше начальная концентрация радикалов. Как уже отмечалось ранее [3], с увеличением концентрации радикалов привитой полимер локализуется во все более тонком приповерхностном слое. Этим, по-видимому, и объясняется наблюдавшееся в ряде случаев снижение ΔP с ростом дозы облучения (рис. 1).

Полученные результаты однозначно указывают на то, что отжиг промышленных пленок ПП, которые, как правило, получают, используя режим быстрого охлаждения расплава, должен приводить к увеличению ради-

ционного выхода радикалов, квазистабильных при температурах выше температуры стеклования ПП. Это обстоятельство необходимо учитывать при разработке процессов радиационного модифицирования ПП, в частности, при проведении процессов пост-радиационной прививочной полимеризации. Использование отжига ПП на первой стадии процесса прививки позволит в несколько раз сократить величину дозы или время облучения. Кроме того, для получения сополимеров с объемным распределением привитого полимера по исходной матрице необходимо принимать во внимание такие параметры, как толщина полимерной пленки, ее жесткость и доза облучения.

Институт химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
23 X 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. *H. A. Миронов, В. Г. Никольский, Н. В. Скуратова*, Химия высоких энергий, 10, 365, 1975.
 2. *H. A. Миронов, Л. Л. Кочергинская, В. Г. Никольский, Н. Д. Розенблум*, Пласт. массы, 1975, № 1, 19.
 3. *H. A. Миронов, В. Г. Никольский*, Высокомолек. соед., A17, 2540, 1975.
 4. *R. Zannetti, G. Gelotti, A. Fichera, R. Francesconi*, Makromolek. Chem., 128, 137, 1969.
 5. *S. Kapur, C. E. Rogers*, J. Polymer Sci., 10, A-2, 2107, 1972.
 6. *W. K. W. Chen, H. Z. Fridlander*, J. Polymer Sci., C 4, 1195, 1963.
 7. *P. Flory*, Unsolved Problems in Polymer Science, Washington, 1962, p. 142.
 8. *P. H. Hermans*, Contribution to the Physics of Cellulose Fibres, Amsterdam, New York, Elsevier, 1948, p. 23.
 9. Конструкционные свойства пластмасс, под ред. Э. Бэра, «Химия», 1967, стр. 193.
 10. *C. E. Rogers, V. Stannett, M. Szwarc*, J. Polymer Sci., 45, 61, 1960.
-