

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XX

№ 2

1978

УДК 541.(64+15):539.2

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИЭТИЛЕНА,
МОДИФИЦИРОВАННОГО РАДИАЦИОННОЙ ПРИВИВКОЙ
ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА

Красногоров А. И., Табалин Е. Н.

Представлены данные по кинетике накопления ПАН, по величинам внутренних напряжений, полученным методом изучения диаграмм изометрического нагрева пленок ПЭ с радиационно-привитым ПАН. Показана зависимость внутренних максимальных напряжений, температуры их проявления и температуры разрушения пленок от способа прививки (поверхностная или объемная) и количества привитого ПАН. Приведены данные температурного хода модуля на растяжение для пленок ПЭ с привитым различными способами ПАН. На основании приведенных данных сделаны выводы о структуре пленок при поверхностной и объемной прививках ПАН.

В большинстве работ [1–5], посвященных исследованию физических свойств полимеров, модифицированных радиационно-прививочной полимеризацией, привитые сополимеры были получены или методом постэффеクта, или прямым методом с использованием изотопных источников излучения при мощностях доз, не превышающих нескольких сотен рад в секунду. В обоих случаях для многих систем полимер — прививаемый мономер имеет место практически равномерное распределение привитого полимера по всему объему матрицы, в качестве которой обычно используют тонкие пленки и волокна. При этом привитой сополимер может быть образован совместимыми, частично совместимыми или несовместимыми компонентами.

Совместимые или частично совместимые системы могут быть описаны на основании поведения соответствующих полимерных смесей [6], тогда как предсказание свойств несовместимых систем требует учета многих факторов, оказывающих влияние на физические свойства привитого сополимера.

Очевидно, что разделение фаз в несовместимых системах, происходящее по всему объему сополимера, во всех случаях должно приводить к ухудшению механических свойств. С другой стороны, создание максимально гетерогенной системы типа «сэндвич», по-видимому, приведет к тому, что разделение фаз или вообще не будет наблюдаться, например в случае чисто поверхностной прививки, или будет происходить в тонком переходном слое от чистого привитого полимера к полимеру матрицы. Гетерофазные полимерные системы, полученные при проведении процесса прививочной полимеризации прямым методом из паровой фазы, на ориентированных волокнах и пленках, как известно, могут обладать структурными особенностями, выражающимися в ориентирующем влиянии матрицы на привитой слой и оказывающими влияние на физические свойства привитых систем [7, 8].

Представляло интерес исследовать физические свойства привитых сополимеров с типами распределения привитого полимера от практически равномерного до максимально гетерогенного, когда имеет место возрастание концентрации привитого полимера в приповерхностном слое непо-

средственно в процессе синтеза с последующим переходом к поверхностной прививке. С этой целью была выбрана неориентированная пленка ПЭ, прививку на которой проводили при относительном давлении паров мономера, близком к насыщенному, что обеспечивало достаточно высокую концентрацию мономера в объеме матрицы, в отличие от условий, принятых в [7, 8], приводящих к полимеризации преимущественно в адсорбционном слое (малые относительные давления паров мономера).

Исследовали пленки из ПЭ низкой плотности марки А (ГОСТ 10354-63) толщиной 50 мкм. Прививку ПАН осуществляли путем облучения пленок в парах мономера при 28° и $p/p_s \approx 0,9$ γ -излучением и ускоренными электронами с энергией 0,8 МэВ. Для получения ярко выраженных гетерофазных систем условия полимеризации подбирали с учетом характеристического параметра распределения [9]

$$\alpha = \left[\left(\frac{k_p^2}{k_o} G \right)^{1/2} \frac{I^{1/2}}{D} \right] \frac{L}{2},$$

где k_p и k_o — константы роста и обрыва цепи соответственно, G — радиационный выход радикалов в материале пленки; I — мощность дозы; D — коэффициент диффузии мономера; L — толщина пленки. В наших опытах значения α варьировали от 1 до 8.

Применялась ампульная методика при использовании γ -излучения (мощность дозы 150 рад/сек) и специальная ячейка, продуваемая азотом с парами мономера при облучении ускоренными электронами (мощности дозы 5000 и 37 000 рад/сек). Непосредственное наблюдение поперечных срезов предварительно термообработанных (для улучшения фотографического контраста) привитых пленок показало, что действительно прививка при мощности дозы 150 рад/сек приводит к практически равномерному распределению привитого ПАН по всему объему пленки (в соответствии со значением параметра $\alpha < 2$), тогда как осуществление процесса при мощностях 5000 и 37 000 рад/сек позволяет получить гетерофазные сополимеры с локализацией ПАН в приповерхностных областях ($\alpha = 4$ и 8 соответственно). Напряжения, развивающиеся в сополимере при нагревании, изучали с помощью диаграмм изометрического нагревания (ДИН) на приборе УМИВ-3 [10] при скорости нагревания 6 град/мин. Данные по механическим свойствам получены на разрывной машине ZWICK и приборе УМИВ-3 при скорости нагружения 4 мм/мин. Размеры образцов измеряли на вертикальном оптиметре ИКВ и микроскопе МБИ-6.

Образование гетерофазной системы при прививке из паровой фазы выражается уже в своеобразном ходе кинетических кривых (рис. 1). При малой мощности дозы (кривая 1) скорость прививки имеет обычный индукционный период, обусловленный временем, необходимым для достижения стационарной концентрации радикалов и преодоления ингибирующего действия примесей. Затем процесс ускоряется и, поскольку протекает в слабоконтролируемой диффузионной области ($\alpha < 2$), прививка может быть легко доведена до весьма высоких степеней при относительно малых дозах.

При переходе к более высоким мощностям дозы (кривые 2 и 3) отчетливо наблюдаются две стадии процесса: быстрое образование «запорного» слоя [11] (стадия I) и резкое падение скорости (стадия II), причем на стадии II скорость процесса сохраняет постоянное значение вплоть до высоких доз. Последнее обусловлено тем, что на этой стадии процесс становится более простым — прививка мономера на слой собственного полимера. Это согласуется с данными о скорости прививки акрилонитрила на пленку из чистого ПАН (кривая 4) в тех же условиях при эквивалентной толщине пленки. Различие в характере кривых накопления может быть объяснено тем, что накопление ПАН в приповерхностных областях подложки приводит к уменьшению потока мономера из-за уменьшения коэффициента диффузии (коэффициенты диффузии акрилонитрила в ПЭ и ПАН равны $1,65 \cdot 10^{-8}$ и $0,16 \cdot 10^{-8}$ см²/сек соответственно). Этому же может способствовать возрастание количества возможных сшивок как в привитом слое, так и в подложке с ростом интегральной дозы. В результате реакция полимеризации резко сдвигается в сильноконтролируемую диффузионную область, и, наконец, приобретает характер чисто поверхностной прививки за счет значительного уменьшения реакционного объема.

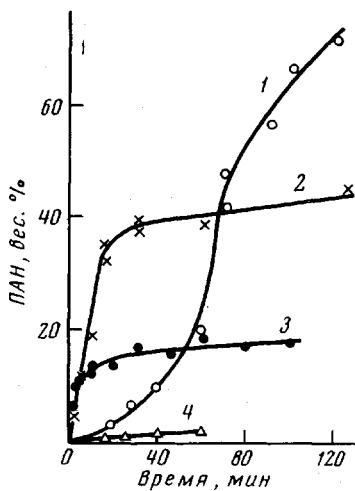


Рис. 1

Рис. 1. Кинетика накопления ПАН на ПЭ при мощностях дозы 150 (1), 5000 (2), 37 000 рад/сек (3) и на пленке ПАН при 37 000 рад/сек (4)

Рис. 2. ДИН образцов пленки ПАН: 1 – исходная, 2 – облученная дозой 33 Мрад

Данные механических испытаний и ДИН приведены в таблице и на рис. 2–4.

На ДИН исходной пленки ПЭ не наблюдается никаких максимумов, поскольку пленка, полученная экструзионным методом, имеет лишь незначительную степень ориентации вдоль оси экструзии.

Облучение дозами от 18 до 72 Мрад в атмосфере азота приводит к появлению на ДИН неявно выраженных максимумов в области 310–460°, не превышающих 5 кГ/см² и обусловленных внутренними напряжениями, возникающими при радиационной спивке ПЭ.

Как видно из сравнения ДИН, приведенных на рис. 3, во всех случаях отчетливо наблюдаются две области – низкотемпературная (100–230°) с характерным плато и высокотемпературная (выше 300°).

Поскольку на образцах исходной и облученной дозами от 18 до 72 Мрад пленки плато отсутствует, его возникновение, очевидно, обусловлено только наличием привитого ПАН и окклюдированного гомополимера, что подтверждается наличием внутренних напряжений в неориентированной пленке ПАН в той же температурной области (рис. 2). Появление внутренних напряжений в области 80–250° в виде несимметричного максимума обусловлено релаксацией макромолекул ПАН при температуре выше температуры стеклования ($T_c=87^\circ$), осложненной одновременно протекающими термическими превращениями, приводящими к структурным и химическим изменениям в полимере [12,13].

В этой связи интересна корреляция проявления внутренних напряжений в ПАН с ростом температуры со скоростью выхода летучих продуктов при различных температурах, приведенной в [13]. Авторы на кривой зависимости скорости выхода от температуры также различают две области: низкотемпературную (100–200°), в которой происходит полимеризация цианидных групп с образованием тетрагидрофтиридиновых колец, причем этот процесс носит перегулярный характер из-за поперечных спивок, и реакцию высокотемпературного разложения (выше 240°), которая приводит к стабилизации продукта с образованием ароматических нафтиридиновых колец.

Показательно изменение ДИН после облучения ПАН, который является радиационно-спивающимся полимером. Радиационная спивка ПАН

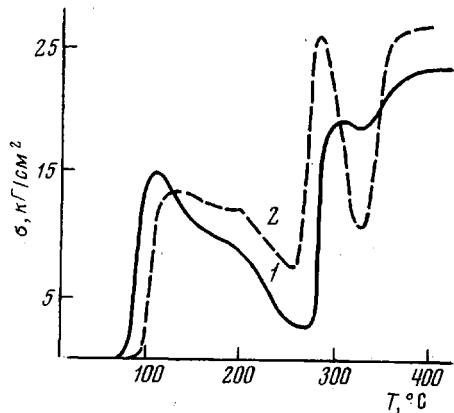


Рис. 2

Физико-механические свойства ПЭ-пленки, модифицированной прививкой ПАН *

Образец, №	Количество приви- того ПАН, вес. %	Доза, Мрад	ДИН				Механические свойства	
			T_H , °C	$T_{\text{макс.}}$, °C	$\sigma_{\text{макс.}}$, кГ/см²	$T_{\text{разл.}}$, °C	σ_p , кГ/мм²	$E_H \cdot 10^{-2}$, кГ/см² при 80°
16	0	0	—	—	—	100	1,03	1,1
26	0	18,0	—	—	—	100	1,11	—
36	0	36,0	325	333	3,1	466	2,13	—
46	0	72,0	310	420	5,0	440	2,23	2,3
1	6,2	0,27	330	435	1,8	440	2,19	—
2	9,7	0,36	300	416	2,4	420	3,47	—
3	20,0	0,54	336	449	29,4	455	1,90	5,3
4	48,0	0,63	343	410	18,4	450	2,64	8,4
5	57,0	0,81	310	380	41,6	462	3,38	6,5
6	72,3	1,08	310	358	38,0	363	6,08	8,8
6а	72,3	13,0	315	343	11,0	365	5,07	—
1'	4,5	0,3	Плато в области 104–226° **				1,24	—
2'	11,7	1,5	310	340	3,1	350	1,21	—
2'a	11,7	13,5	330	415	11	420	—	—
3'	19,0	3,0	300	340	5,4	352	1,60	2,3
4'	35,0	4,5	387	440	12,3	450	2,43	—
5'	39,0	18,0	430	455	8,6	460	—	7,7
6'	46,2	36,0	360	435	6,9	440	3,31	—
1''	5,5	4,4	305	415	10,8	422	2,08	—
2''	10,4	8,8	339	422	30,0	433	1,91	1,3
3''	13,4	22,0	375	425	10,4	435	2,09	4,0
4''	18,3	220,0	463	482	4,2	490	2,59	—

* Мощности доз 150 рад/сек (1–6); 5000 рад/сек (16–46, 1'–6'); 37 000 рад/сек (1''–4'').

** См. рис. 26.

приводит к тому, что рост внутренних напряжений, развивающихся в низкотемпературной области, начинается при более высокой температуре и приобретает характер плато, а релаксация этих напряжений при температурах выше 200° затрудняется.

Как видно из рис. 3,а, на образцах с распределенным по объему ПАН низкотемпературное плато наблюдается при содержании привитого полимера в области >50 вес. %. В то же время для гетерофазных образцов, полученных при больших мощностях доз, низкотемпературное плато наблюдается уже при незначительном содержании ПАН (рис. 3, б, в). Показательно, что в этом случае с ростом содержания ПАН плато исчезает. По-видимому, в процессе синтеза привитого сополимера и формирования поверхностного слоя протекают радиационные превращения, приводящие к образованию сшитой системы. Этому может способствовать одновременное пребывание модифицируемого полимера в поле облучения и в атмосфере паров мономера, способного выполнять роль сшивающего агента [14].

Если прививка происходит с применением больших интегральных доз, приводящих к спивке прививаемого полимера, то в результате может быть получен образец с пространственной сеткой, наличие которой затрудняет процессы, приводящие к проявлению на ДИН внутренних напряжений в низкотемпературной области, хотя система в целом может быть весьма напряженной.

Для проверки этого предположения образцы 6 и 2' дополнительно облучали в атмосфере азота дозой 12 Мрад. Оказалось, что на ДИН дополнительно облученных образцов внутренние напряжения в низкотемпературной области не проявляются. Различие в интегральных дозах, приводящих к заметной спивке при облучении в атмосфере азота и в

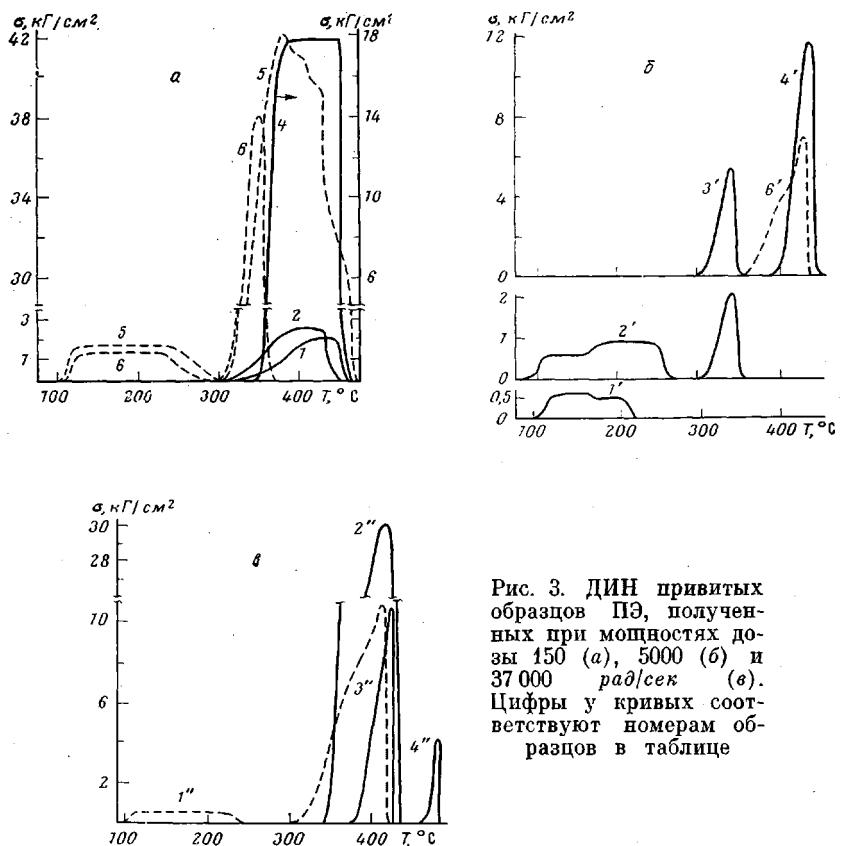


Рис. 3. ДИН привитых образцов ПЭ, полученных при мощностях дозы 150 (а), 5000 (б) и 37 000 рад/сек (в). Цифры у кривых соответствуют номерам образцов в таблице

условиях синтеза привитого сополимера, объясняется, как указывалось выше, тем, что мономер может выполнять роль сшивающего агента.

Из сравнения ДИН образцов с локализацией ПАН в приповерхностных областях и распределением по объему подложки можно сделать заключение, что плата, обусловленное превращениями ПАН в низкотемпературной области, наблюдается в том случае, когда привитой полимер образует сравнительно большие непрерывные области или сплошную фазу в объеме подложки или на ее поверхности. По-видимому, при содержании ПАН меньше 50% (в случае объемного распределения) внутренние напряжения, возникающие в ПАН, локализованы в микрообластях, разделенных материалом подложки, макромолекулы которой при температурах проявления плато ($\sim 100^\circ$) обладают высокой подвижностью и быстро релаксируют.

Показательно также смещение начала проявления внутренних напряжений в высокотемпературную область с одновременным уменьшением $\sigma_{\text{макс}}$ (таблица) для образцов, содержащих близкие по величине количества ПАН, но значительно отличающихся по величине поглощенной дозы (образцы 4' и 5'; 2'' и 3'').

Убедительным подтверждением образования непрерывной фазы ПАН может служить температурная зависимость начального модуля, характеризующего жесткость системы (рис. 4). Поскольку при температурах выше 240° ПАН приобретает температурную стабильность, наличие сплошной фазы ПАН с дальнейшим ростом температуры должно приводить к возрастанию жесткости, т. е. к увеличению E_r .

Действительно, как видно из рис. 4, при содержании $>50\%$ ПАН, распределенного по объему, и для всех гетерофазных систем, полученных при

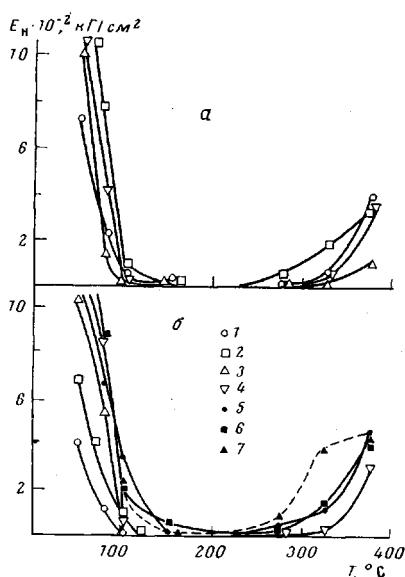


Рис. 4. Температурная зависимость начального модуля для образцов ПЭ, содержащих:

a — 19 (1) и 39 (2), 10,4 (3) и 13,4% привитого ПАН (4); $I=5000$ (1, 2) и 37 000 рад/сек (3, 4); *b* — исходный (1), облученный дозой 72 Mrad (2), 20 (3), 48 (4), 57 (5), 72% привитого ПАН (6); $I=150$ рад/сек, 7 — образец 6а (см. таблицу)

больших мощностях доз, наблюдается возрастание E_n в высокотемпературной области.

Показательно также, что дополнительное облучение образца 6 приводит к значительному возрастанию E_n в области 270—320°. Аналогичные различия в температурном изменении начального модуля наблюдаются и для образцов, содержащих близкие количества привитого ПАН, но значительно отличающихся по величинам поглощенных доз (образцы 2" и 3").

Филиал научно-исследовательского физико-химического института им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
25 V 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. У. Бёрлент, А. Хоффман, Привитые и блок-сополимеры, Изд-во иностр. лит., 1963, стр. 189.
2. A. W. Myers, C. E. Rogers, V. Stannett, M. Szwarc, G. S. Patterson, A. S. Hoffman, E. M. Merrill, J. Appl. Polymer Sci., 4, 159, 1960.
3. А. И. Куриленко, Л. П. Круль, В. П. Якимцов, Высокомолек. соед., B14, 243, 1972.
4. В. Н. Калинин, А. И. Куриленко, Механика полимеров, 1973, 589.
5. А. И. Куриленко, Л. П. Круль, В. Н. Калинин, Высокомолек. соед., A15, 1942, 1973.
6. А. Тобольский, Свойства и структура полимеров, «Химия», 1964.
7. Б. Л. Цеглин, Высокомолек. соед., A10, 2611, 1968.
8. Б. Л. Цеглин, А. В. Власов, И. Ю. Бабкин, Радиационная химия полимеров, «Наука», 1973, стр. 124.
9. G. Odian, R. L. Kruse, J. Polymer Sci., C 22, 691, 1969.
10. А. П. Рудаков, И. А. Семенов, Механика полимеров, 1965, № 3, 155.
11. J. Dobo, Mady Kemi Lapja, 25, 368, 1970.
12. В. Ф. Гаиковский, Высокомолек. соед., A13, 2207, 1971.
13. J. H. Hay, J. Polymer Sci., 6, A-1, 2127, 1968.
14. Singer Klaus, Joshi Mukund, Silverman Joseph, J. Polymer Sci., B12, 387, 1974.

PHYSICAL PROPERTIES OF POLYETHYLENE MODIFIED BY RADIATION-INDUCED GRAFTING OF POLYACRYLONITRILE

Krasnogorov A. I., Tabalin E. N.

Summary

Data are given of the kinetics of accumulation of polyacrylonitrile (PAN) during its radiation-induced grafting onto polyethylene. The internal stresses in grafted films have been studied by means of the isometric heating diagrams. The temperature dependence of the elastic modulus has been also examined. On the basis of the obtained data a suggestion is made about the structure of polyethylene modified by radiation-induced grafting of PAN.