

УДК 541(64+15)

**ВЛИЯНИЕ СКОРОСТИ ИНИЦИИРОВАНИЯ ПРИВИВКИ
НА СВОЙСТВА РАДИАЦИОННО-ПРИВИТЫХ ПЛЕНОК
И ВОЛОКОН**

*Бабкин И. Ю., Гордеев Ю. М., Китаев К. Н.,
Ковалев Б. А., Красногоров А. И.*

Исследована прививочная полимеризация акрилонитрила на полиэтиленовые пленки, волокна и пленки из хлорированного поливинилхлорида, инициированная γ -излучением Co^{60} и ускоренными электронами. Паропроницаемость, механические свойства и устойчивость к воздействию растворителей радиационно-привитых пленок и волокон зависит не только от количества привитого полимера, но и от мощности дозы, при которой осуществляется процесс прививки. Полученные результаты объяснены различным характером распределения привитого полимера.

Изменяя мощность дозы в процессе радиационно-инициируемой прививочной полимеризации, можно получать пленки с различным распределением привитого полимера. Это следует из выражения для параметра α , который применяют для оценки распределения привитого полимера по сечению подложки [1]

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

где D — коэффициент диффузии мономера; I — мощность дозы ионизирующего излучения; G — радиационный выход радикалов; k_p и k_o — константы роста и обрыва цепи соответственно; l — толщина пленки.

Значение $\alpha \leq 0,1$ указывает на то, что прививочная полимеризация проходит в кинетической области и привитой полимер равномерно распределен по всему объему полимера-матрицы. Когда $0,1 < \alpha < 3$, прививка лимитируется диффузией мономера и ограничивается приповерхностными областями с некоторой диффузионной протяженностью, и, наконец, при $\alpha \geq 3$ реакция прививки локализуется в приповерхностных областях и на поверхности пленки.

Поскольку величина параметра α зависит не только от сорбционно-диффузионных, радиационно-химических и кинетических свойств каждой конкретной системы, но и от мощности дозы, то очевидно, что одни и те же привитые сополимеры, полученные при различных мощностях дозы, будут иметь различное распределение привитого полимера по объему подложки, а следовательно, и различные свойства [2].

В большинстве работ, посвященных практическому применению различных методов привитой полимеризации, отмечается, что поверхностная прививка имеет неоспоримые преимущества по сравнению с объемной, так как позволяет без нарушения надмолекулярной структуры полимера-подложки и при относительно малых количествах привитого полимера существенно изменять свойства исходных пленок и волокон. Кроме того, при таком способе модификации открывается возможность получения привитых слоев с упорядоченной структурой [3, 4].

Однако вопрос об устойчивости таких гетерофазных систем и в конечном счете работоспособности их как изделий является более сложным, чем в случае равномерного распределения полимера по объему подложки. Зачастую поверхностные слои склонны к отслаиванию и растрескиванию при механических нагрузках или при набухании.

Цель настоящей работы — получение данных об устойчивости привитых при различных мощностях дозы пленок к воздействию растворителей, вызывающих набухание исходного или привитого полимера.

В качестве подложек использовали промышленную полиэтиленовую пленку марки А толщиной 50 мкм из ПЭ низкой плотности и пленку из хлорированного поливинилхлорида (ХПВХ) с характеристической вязкостью в 1,2-дихлорэтане при 25°, равной 0,7 дм³/г. Пленку толщиной 20 мкм отливали из раствора в 1,2-дихлорэтане на поверхности ртути. Такой выбор материалов обусловлен различием в физическом состоянии подложек. При комнатной температуре ХПВХ находится в стеклообразном состоянии, а аморфные участки ПЭ — в высокоэластическом. Кроме этих пленок в опытах по прививке использовали пленку из полиакрилонитрила толщиной 20 мкм и волокнистый материал типа ФПП-70 [5], состоящий из ХПВХ волокон толщиной 7 мкм.

На указанные подложки прививали АН. Прививку осуществляли методом прямого облучения образцов в присутствии паров мономера при 25–30° и относительном давлении —0,9 по методике, описанной в работе [2]. Для получения образцов с равномерным распределением привитого полимера по объему пленок и волокон использовали γ -излучение Co^{60} сравнительно небольшой интенсивности (мощность дозы до 180 рад/сек). Образцы с поверхностно-привитым слоем получали при мощности дозы 37·10³ рад/сек, инициируя прививку потоком ускоренных электронов энергией 1,1 МэВ *.

Различный характер распределения привитого ПАН по сечению пленок может быть обнаружен при непосредственном наблюдении поперечных срезов, полученных на ультрамикротоме УМТП. Перед микрофотографированием пленки нагревали на воздухе в течение 20 час. при 80°. Термообработка приводит к тому, что слои привитого ПАН в результате химических превращений приобретают глубокую коричневую окраску, позволяющую добиться достаточного для фотографирования контраста.

Для исследования устойчивости радиационно-привитых сополимеров в физически агрессивных средах пленки и волокна выдерживали в течение 2 суток при комнатной температуре в жидких органических растворителях, вызывающих набухание подложки и привитого полимера. В качестве активной среды для ПЭ использовали бензол, для привитого ПАН-ДМФ. Пленки и волокнистый материал на основе ХПВХ обрабатывали парами ацетона в течение 2 суток при комнатной температуре и относительном давлении паров растворителя, равном 0,6, так как в жидким ацетоне образцы с небольшими степенями прививки полностью разрушались.

Набухание полимерных пленок изучали путем измерения длины образцов в процессе сорбции жидких низкомолекулярных веществ по методике [6].

За изменением структуры пленок в процессе прививки и обработки в растворителях следили по изменению газо- и паропроницаемости пленок по аргону и насыщенным парам n -гексана и четыреххлористого углерода. Паропроницаемость определяли гравиметрически чашечным методом [7], а газопроницаемость с помощью хроматографа ЛХМ-27 при скорости газа-носителя (гелий) 0,5 см³/сек.

Воздействие растворителей на волокнистый материал типа ФП определяли по изменению прочности, которую оценивали по разрывной длине прямоугольных образцов шириной 20 мм. Во избежание скольжения волокон в длинных полосках материала испытания вели при нулевой длине образцов (зажимы встык).

Изменение толщины пленок в процессе прививки определяли на вертикальном оптиметре ИК-6 с точностью до 1 мкм.

На рис. 1 показаны кинетические кривые накопления привитого полимера в процессе прививки при различных мощностях дозы. Как видно из рисунка, кинетические кривые для всех исследованных систем, снятые при относительно малых и больших мощностях дозы, существенно различаются (ср. рис. 1, а и б).

При малых мощностях дозы кривые накопления (рис. 1, а) имеют вид, характерный для процесса прививочной полимеризации, не лимитируемой диффузией мономера, когда прививка проходит равномерно по всему объем-

* Более высокие мощности дозы не использовали из-за трудностей, возникающих при термостатировании образцов под сильными пучками электронов.

му подложки. В этих условиях можно достичь весьма высоких степеней прививки при сравнительно малых поглощенных дозах.

При высоких мощностях дозы (рис. 1, б) процесс лимитируется диффузией мономера. В начальный период наблюдается максимальная скорость привитой полимеризации, когда реакция проходит в приповерхностной зоне с некоторой диффузионной протяженностью в глубину подложки. По мере увеличения количества привитого полимера зона реакции сужается и все более смещается к поверхности. Это приводит к резкому падению скорости прививки и ослаблению зависимости скорости реакции

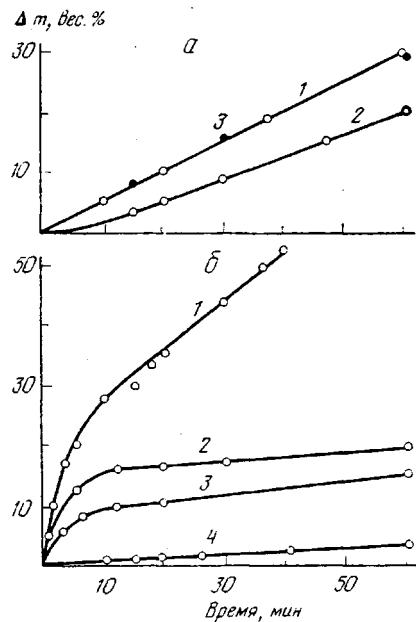


Рис. 1

Рис. 1. Кинетические кривые накопления ПАН на волокнах из ХПВХ (1) и пленках из ПЭ (2), ХПВХ (3), ПАН (4) при мощности дозы 180 (а) и $37 \cdot 10^3$ рад/сек (б)

Рис. 2. Изменение толщины ПЭ-пленки в процессе прививки ПАН при мощности дозы 180 (1) и $37 \cdot 10^3$ рад/сек (2)

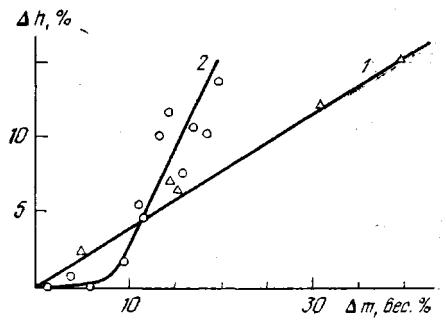


Рис. 2

от мощности дозы [1, 2]. Затем скорость процесса стабилизируется и в дальнейшем остается постоянной, так как на этой стадии происходит прививка на собственный полимер. Это подтверждается данными по прививке в тех же условиях АН на пленку из ПАН эквивалентной толщины. Как видно из сопоставления кривых 2 и 4, рис. 1, б, скорость прививки на пленку из ПАН и скорость поверхностной прививочной полимеризации на ПЭ-пленке практически равны.

Показательно (кривые 1, 3, рис. 1, а), что в кинетической области скорость процесса прививочной полимеризации не зависит от формы подложки (пленка, волокно). При высоких мощностях дозы скорость прививки на волокна из ХПВХ значительно выше, чем на пленку вследствие более развитой поверхности волокнистой подложки (кривые 1 и 3, рис. 1, б).

Интересно проследить за изменением толщины пленки в процессе прививки при различных мощностях дозы. Как видно из рис. 2, при высокой мощности дозы в начале прививки толщина пленки практически не увеличивается, что указывает на уплотнение полимера в приповерхностном слое. Затем наблюдается ее рост в стационарном режиме образования внешнего слоя. При малых мощностях дозы, когда процесс прививочной полимеризации проходит во всем объеме подложки, толщина пленки равномерно увеличивается по мере увеличения количества привитого полимера.

Рассмотрение микрофотографий поперечных срезов подтверждает распределение привитого ПАН по всему объему, когда процесс прививочной полимеризации осуществляется при небольшой мощности дозы (рис. 3, а),

и локализацию ПАН в приповерхностных областях, когда для инициирования прививки используются большие мощности дозы (рис. 3, б).

Данные по измерению газо- и паропроницаемости, приведенные на рис. 4, свидетельствуют о существенном различии структуры привитых пленок, полученных при различных мощностях дозы. Прививка ПАН при относительно малых дозах приводит к умеренному падению проницаемости пленок (кривые 1 и 3, рис. 4), что указывает на недостаточное уплотнение структуры полиэтилена за счет ПАН, равномерно распределенного

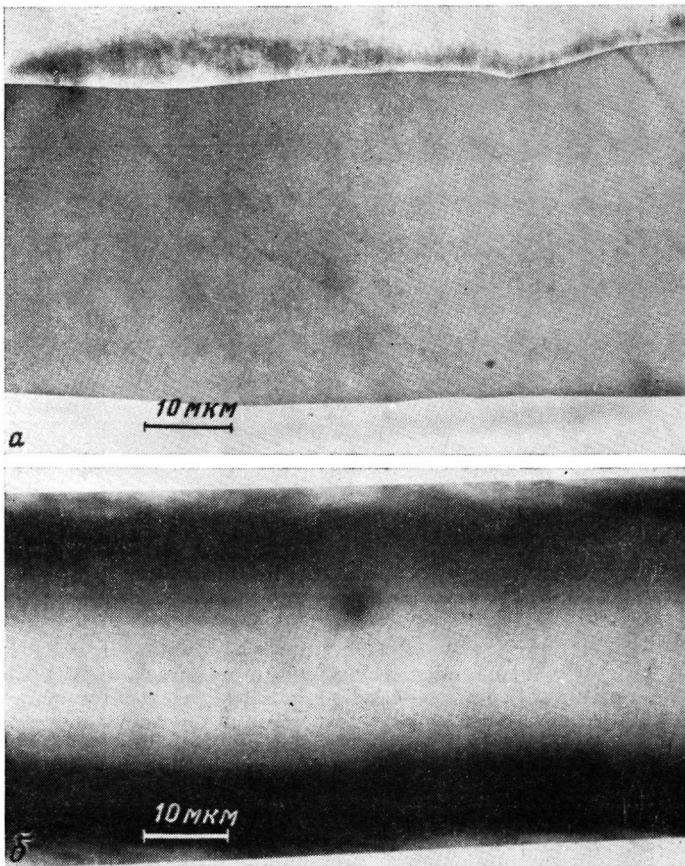


Рис. 3. Микрофотографии поперечных срезов ПЭ-пленок с привитыми 20 вес.% ПАН при мощности дозы 180 (а) и $37 \cdot 10^3$ рад/сек (б)

по объему подложки, в то время как у пленок, модифицированных в условиях, обеспечивающих локализацию привитого полимера в приповерхностных областях, наблюдается резкое уменьшение проницаемости (кривые 2 и 6). Сопоставление кинетической кривой 2 (рис. 1, б) и кривых 2 и 6 (рис. 4) изменения проницаемости показывает, что уплотнение структуры ПЭ происходит в основном на стадии формирования переходного слоя, т. е. до степени прививки, равной 10 вес.%. После этого на стадии образования поверхностного слоя (прививка на собственный полимер) проницаемость, хотя и уменьшается, однако не так резко. По-видимому, это связано с образованием привитого слоя «рыхлой» структуры вследствие глобуллизации растущих на поверхности привитых цепей, которую наблюдали в работах [2, 8]. Показательно, что образовавшийся привитой на поверхности ПАН в отличие от переходного не вносит вклада в увеличение прочности плен-

ки. Так, разрывная прочность исходной ПЭ-пленки, равная $0,8 \text{ кГ/мм}^2$, увеличивалась в результате прививки 10 вес.% ПАН до $1,5 \text{ кГ/мм}^2$, после чего уменьшалась пропорционально увеличению толщины пленки за счет поверхностного слоя ПАН.

Глубина изменений структуры привитых пленок под действием ДМФ, вызывающим набухание привитого ПАН, также зависит от мощности дозы, при которой они получены. В то время как обработка в ДМФ практически не сказывается на проницаемости пленок с объемным распределением привитого ПАН (кривые 3 и 4, рис. 4), аналогичная обработка пленок с локализованным в приповерхностных областях полимером увеличивает паропроницаемость почти на один десятичный порядок (кривые 6 и 8).

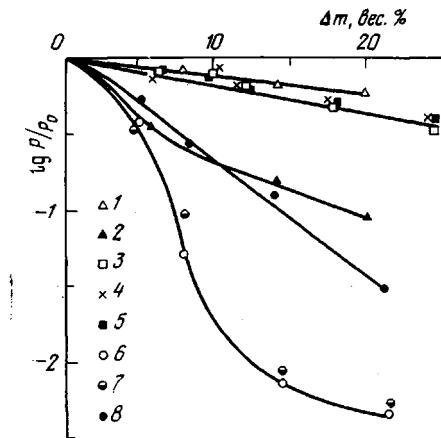


Рис. 4

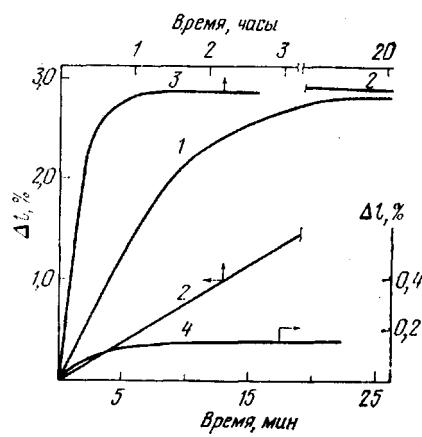


Рис. 5

Рис. 4. Относительная проницаемость ПЭ-пленки по аргону (1, 2) и парам *n*-гексана (3-8) в зависимости от количества ПАН, привитого при мощности дозы 180 (1, 3) и $37 \cdot 10^3 \text{ рад/сек}$ (2, 6); 4 и 7 — то же, что 3 и 6 соответственно после обработки в бензole; 5 и 8 — то же, что 3 и 6 после обработки в ДМФ

Рис. 5. Относительное удлинение пленок при набухании в жидким ДМФ — ПЭ-пленка с 20 вес.% ПАН, привитого при мощности дозы 180 (1) и $37 \cdot 10^3 \text{ рад/сек}$ (2); 3 — то же, что 1 и 2 при повторном набухании в ДМФ; исходная ПЭ-пленка (4)

В отличие от ДМФ бензол, вызывающий набухание подложки из ПЭ, не вызывает заметных изменений структуры привитых при различных мощностях дозы пленок, о чем свидетельствует незначительное изменение паропроницаемости.

Поскольку масса образцов в результате обработок в жидких растворителях не изменялась, то очевидно, что увеличение паропроницаемости вызвано не отмыкой какой-либо фракции полимера, а связано с процессом набухания пленок. На рис. 5 приведены кинетические кривые изменения длины пленок при погружении их в жидкий ДМФ. Как видно из рисунка, прививка ПАН приводит к существенному увеличению удлинения привитых пленок по сравнению с исходной, причем максимальная величина удлинения мало зависит от мощности дозы, при которой осуществлялся процесс прививки. Однако время достижения равновесного состояния у образцов с равномерно распределенным по объему пленки ПАН значительно меньше (кривая 1), чем у образцов с поверхностно привитым полимером (кривая 2). Существенные отличия наблюдаются также в поведении пленок при повторном погружении их в жидкий ДМФ. В то время как кинетика набухания пленки с равномерным распределением ПАН в этом случае не изменяется и кривые удлинения полностью совпадают, скорость набухания ПЭ-пленки с привитым при высокой мощности дозы ПАН резко возрастает (кривая 3) и равновесие достигается уже не за 20 час., а практически за 1 час. Наблюдаемое явление резкого увеличения

проницаемости и скорости набухания может быть объяснено, по-видимому, следующими основными причинами: 1) релаксациями в напряженном переходном слое, сопровождающимися частичным расслаиванием на уровне микрофаз, 2) неравномерным набуханием (и последующей контракцией при высыхании) микрофаз, что способно вызвать механодеструкцию отдельных макромолекул; 3) образованием микротрещин в поверхностном слое в тех случаях, когда он является основным диффузионным сопротивлением. Все эти процессы ведут к образованию дополнительных диффузионных каналов для низкомолекулярных веществ. Наиболее эффективно они должны проявляться при изменениях фазовых состояний полимера-матрицы, например при расстекловывании под действием растворителей.

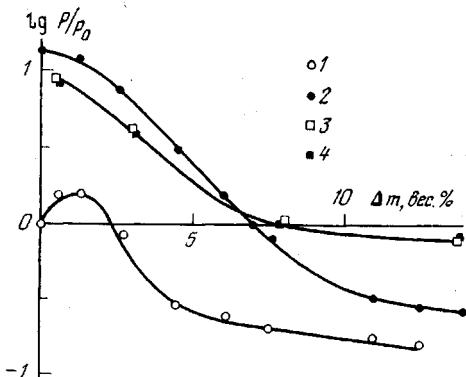


Рис. 6

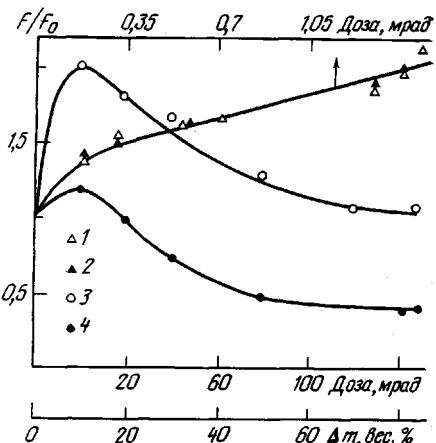


Рис. 7

Рис. 6. Относительная проницаемость пленки из ХПВХ по четыреххлористому углероду в зависимости от количества ПАН, привитого при мощности дозы $37 \cdot 10^3$ (1) и 180 рад/сек (3); 2 и 4 — то же, что 1 и 3 соответственно после обработки в парах ацетона

Рис. 7. Относительная прочность волокнистого материала ФПП-70-0,5 из ХПВХ в зависимости от дозы облучения и количества ПАН, привитого при мощности дозы 180 (1) и $37 \cdot 10^3$ рад/сек (3); 2 и 4 — то же, что 1 и 3 соответственно после обработки в парах ацетона

Несколько иначе ведут себя привитые полимеры на основе ХПВХ, находящегося в стеклообразном состоянии. На рис. 6 показано изменение паропроницаемости по четыреххлористому углероду пленок из ХПВХ с привитым ПАН. Как видно из рисунка, при малых степенях прививки наблюдается даже некоторое увеличение проницаемости, затем проницаемость падает до прививки 8%, т. е. до окончания формирования привитого слоя. После этого независимо от количества привитого ПАН паропроницаемость остается постоянной. После обработки в парах ацетона (относительное давление паров — 0,6, температура 25°) наблюдается увеличение паропроницаемости привитых пленок. Показательно, что проницаемость исходной пленки после обработки в парах ацетона возрастает более чем на один десятичный порядок. Очевидно, что некоторое повышение проницаемости при малых степенях прививки связано с воздействием паров АН на исходную пленку, поскольку АН является растворителем для ХПВХ. Этим же объясняется отсутствие влияния ацетона на привитые пленки и волокна с равномерным распределением привитого полимера (кривые 3 и 4, рис. 6 и кривые 1 и 2, рис. 7).

В отличие от системы ПЭ-пленка — привитой ПАН, свойства которой не изменяются при действии растворителя, вызывающего набухание подложки, система ХПВХ — привитой ПАН чувствительна к таким воздействиям.

На рис. 7 показано изменение прочности волокнистого материала ФПП-70 в процессе прививки и после обработки его в парах ацетона. Как видно из рисунка, максимальное повышение прочности наблюдается при малых степенях прививки, т. е. в процессе формирования переходного слоя, после чего прочность волокнистого материала начинает падать. Падение прочности, по-видимому, связано с деструкцией ХПВХ компонента, вызванной большими для данного полимера поглощенными дозами. После обработки в парах ацетона, вызывающего набухание ХПВХ, прочность волокнистого материала значительно падает.

Характерно, что образцы с привитым при малых мощностях дозы ПАН, когда процесс прививочной полимеризации осуществляется в набухшем полимере, не чувствительны к последующей обработке в парах растворителя.

Таким образом, из вышеизложенного следует, что свойства радиационно-привитых сополимеров зависят не только от соотношения составляющих их компонент, но и от условий проведения радиационной привитой полимеризации. Пленки и волокна, модифицированные радиационной прививкой в условиях, обеспечивающих равномерное распределение привитого полимера по всему объему подложки, претерпевают минимальные изменения при действии на них растворителей, вызывающих набухание подложки или привитого полимера. Однако при осуществлении прививочной полимеризации в таких условиях существенное изменение свойств может быть достигнуто лишь при высоких степенях прививки.

В случае диффузионно-контролируемой прививки наиболее значительные изменения прочности и паропроницаемости привитых пленок происходят в период формирования переходного слоя при относительно малых степенях конверсии. Действие органических растворителей зависит от физического состояния привитой системы. Растворители, вызывающие набухание подложки или привитого полимера, находящихся в стеклообразном состоянии, изменяют структуру привитого сополимера, что приводит к увеличению паропроницаемости и снижению прочности. Воздействие растворителей на высокоэластичную подложку не сопровождается изменениями структуры и свойств привитых полимеров.

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

Поступила в редакцию
28 III 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Odiah, R. L. Kruse, J. Polymer Sci., C 22, 691, 1969.
2. И. Ю. Бабкин, Ю. М. Гордеев, Б. А. Ковалев, Высокомолек. соед., A16, 2136, 1974.
3. Б. Л. Цетлин, Высокомолек. соед., A10, 2611, 1968.
4. Б. Л. Цетлин, А. В. Власов, И. Ю. Бабкин, Сб. Радиационная химия полимеров, «Наука», 1973, стр. 109.
5. И. В. Петрянов, В. И. Козлов, П. И. Басманов, Б. И. Огородников, Волокнистые фильтрующие материалы ФП, «Знание», 1968.
6. Ю. М. Гордеев, В. Н. Зайцев, К. Н. Китаев, Заводск. лаб., 44, 834, 1978.
7. О. Ф. Беляев, В. С. Воеводский, Л. М. Безрукавников, Б. А. Майзелис, Высокомолек. соед., A18, 1345, 1976.
8. В. Я. Кабанов, Н. М. Казимирова, А. Е. Чалых, Высокомолек. соед., A14, 2042, 1972.

THE EFFECT OF THE INITIATION RATE OF GRAFTING ON THE PROPERTIES OF RADIATION GRAFTED FILMS AND FIBRES

Babkin I. Yu., Gordejev Yu. M., Kitaev K. N.,
Kovalev B. A., Krasnogorov A. I.

Summary

The graft polymerization of acrylonitrile on the polyethylene films, fibers and fibers of chlorinated PVC, initiated by γ -irradiation of Co^{60} and fast electrons is studied. Vapor permeability, mechanical properties and stability to action of the solvents of radiatively grafted films and fibres depend not only on the quantity of a graft polymer, but also on a dose power, at which the grafting process occurs. The results obtained are explained by different character of distribution of the graft polymer.