

3. Н. А. Платэ, А. Д. Литманович, О. В. Ноа, Макромолекулярные реакции, «Химия», 1977, стр. 58.
4. H. J. Harwood, W. M. Ritchey, J. Polymer Sci., B2, 601, 1964.
5. T. Alfrey, J. J. Bohrer, H. F. Marke, Copolymerisation, N. Y., 1952, 8.
6. G. E. Ham, J. Macromol. Sci., A9, 635, 1975.
7. М. В. Базилевский, Метод молекулярных орбит и реакционная способность органических макромолекул, «Мир», 1969.

УДК 541(64+15):547.39:539.3

МОДИФИКАЦИЯ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПЛЕНОК ПОЛИЭТИЛЕНА РАДИАЦИОННОЙ ПРИВИВКОЙ АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

*Поликарпоз А. П., Круль Л. П., Куриленко А. И.,
Осипенко И. Ф.*

Полиакриловая кислота обладает катионообменными свойствами, однако из-за малой прочности, высокой хрупкости и гигроскопичности материалы из нее не находят широкого применения в качестве ионообменников. Путем привитой сополимеризации акриловой кислоты с прочной эластичной полимерной матрицей, например с пленкой ПЭ, могут быть получены ионообменные мембранны, сочетающие ценные качества ПЭ (прочность, эластичность) с ионообменными свойствами полиакриловой кислоты [1].

Условия прививки * и некоторые характеристики привитых пленок

Образец, №	Толщина пленки, мкм	Доза, Mrad	ΔP , %	Изменение линейных размеров пленок после прививки, $\Delta L / \Delta d$, %	λ^{**}	T_B , °C	Характеристика ориентации ***		
							ПЭ		R_{720}
							θ , °	R_{720}	
1	30	0,38	93	18·17·10	—	—	—	—	—
2	90	0,38	77	12·20·12	—	—	—	—	—
3	30	0,38	173	28·18·29	—	—	—	—	—
4	90	0,38	186	19·35·24	—	—	—	—	—
5	90	1,5	24,5	—	3,7	85	20(41)	2,99(1,74)	1,00(1,07)
6	90	1,5	25	—	3,0	110	20(40)	1,88(1,57)	0,62(0,80)
7	90	1,0	48	—	3,0	85	18(36)	—	—
8	30	1,5	133	—	2,0	100	27(31)	1,60(1,12)	0,59(0,78)

* Концентрация акриловой кислоты в бензоле в процессе прививки для образцов 1, 2 — 10%, для образцов 3—8 — 30%.

** — экструдированная пленка.

*** В скобках приведены значения величин для пленок, отожженных в изометрическом состоянии при 135° в течение 15 мин.; образец 5 вытянут до прививки; образцы 6—8 — после прививки; образец 8 перед вытяжкой выдержан в течение 15 мин. в воде при 95°.

Цель настоящей работы — изучение влияния процесса радиационной жидкокфазной привитой сополимеризации акриловой кислоты в пленках ПЭ на их механические свойства.

Опыты проводили с пленками ПЭ низкой плотности марки А (базовая марка 10812-020), $M=20\ 000$, толщина пленок 30 ± 5 и 90 ± 5 мкм. Использовали как промышленные экструдированные пленки, так и пленки, полученные при их ориентационной вытяжке. Ориентационную вытяжку пленок проводили при различных температурах вытяжки T_B методом локального нагревания образца [2]. Кратность вытяжки λ определяли как отношение длины пленки после вытяжки к исходной длине.

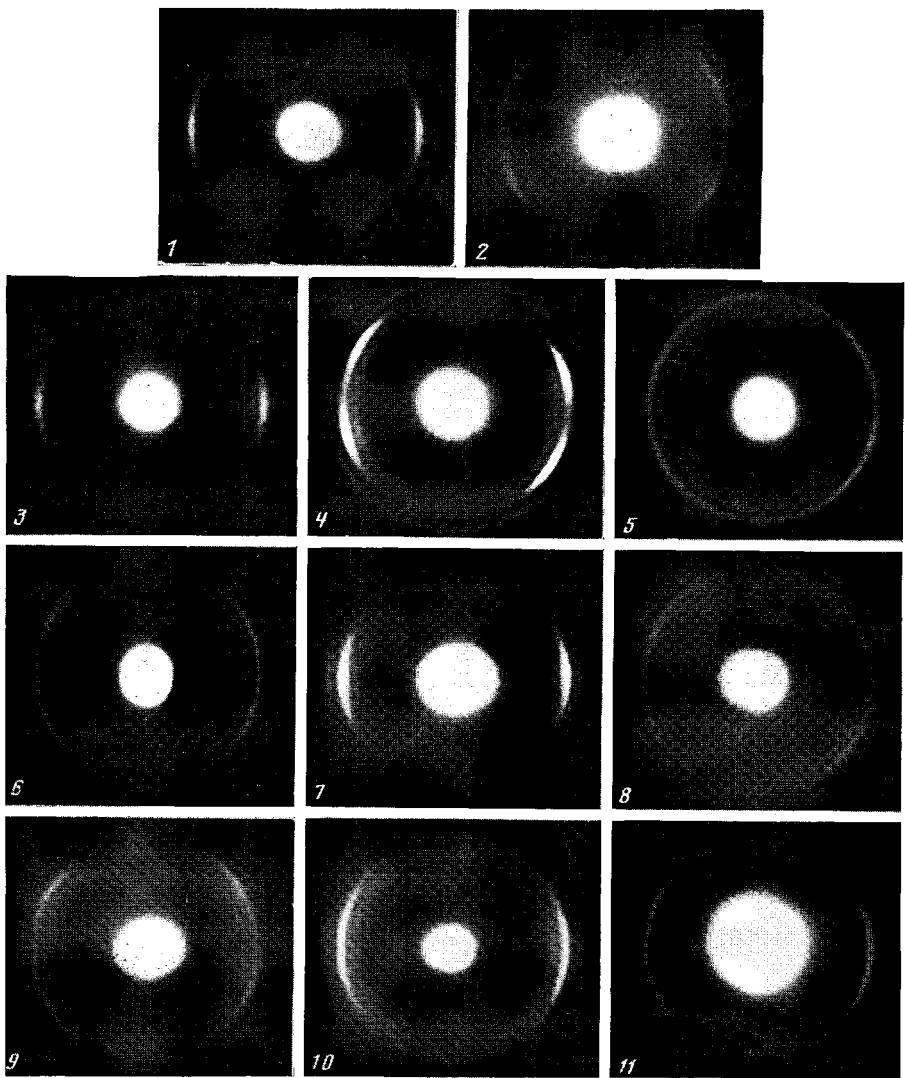


Рис. 2. Рентгенограммы привитых пленок:

1 — пленка, вытянутая до прививки (образец 5); 2 — то же, после изометрического отжига; 3 — пленка, вытянутая после прививки (образец 7); 4, 5 — то же, после отжига в изометрическом (4) и свободном (5) состояниях; 6 — невытянутая пленка (образец 6); 7 — пленка, вытянутая после прививки (образец 6); 8 — то же, после отжига в изометрическом состоянии; 9 — невытянутая пленка (образец 8); 10 — пленка, вытянутая после прививки (образец 8); 11 — то же, после отжига в изометрическом состоянии

Привитую сополимеризацию акриловой кислоты проводили методом прямого облучения по методике, описанной в работе [3]. Содержание привитой полиакриловой кислоты ΔP выражено в процентах от массы ПЭ.

Диаграммы растяжения пленок при 20 и 140° снимали на установке УМИВ-3 [4]. Зажимная длина образца 20 мм, скорость растяжения 80 мм/мин. Для оценки степени ориентации ПЭ и полиакриловой кислоты в вытянутых привитых пленках использовали методы рентгенографии [5] и ИК-спектроскопии в поляризованном свете [6]. Рентгенограммы получены на аппарате УРС-60 с использованием $\text{Cu}K\alpha$ -излучения, ИК-спектры в поляризованном свете записаны на спектрофотометре UR-20 (θ – полуширина рефлекса 200 на рентгенограмме, R – величина дихроичного отношения полос ПЭ 720 cm^{-1} и полиакриловой кислоты 1720 cm^{-1}).

Установлено, что акриловая кислота в условиях экспериментов полимеризуется с высокой скоростью. Так, в 30%-ном растворе акриловой кислоты в бензоле 100%-ная конверсия акриловой кислоты достигается при дозе всего 0,4 Мрад. Поэтому об особенностях кинетики прививки можно судить только по данным, полученным для образцов 1–4.

Как видно из данных, приведенных в таблице, ΔP для образцов 1–4 практически не зависит от толщины пленок. Линейные размеры пленок ПЭ при прививке увеличиваются в трех направлениях приблизительно в равной степени. Следовательно, в данных условиях прививка протекает равномерно по всему сечению пленок. Скорость прививки возрастает с увеличением концентрации акриловой кислоты в растворе. Так, для пленок толщиной 30 мкм ΔP возрастает с 93 до 173% при увеличении концентрации акриловой кислоты в бензоле с 10 до 30%.

Для исследования механических свойств были выбраны образцы 2 и 4 с $\Delta P=77$ и 186% соответственно. Как видно из рис. 1, прививка полиакриловой кислоты существенно меняет вид диаграммы растяжения ПЭ при 20°: модуль упругости и разрывное напряжение в расчете на площадь сечения невытянутого образца для привитой пленки по сравнению с исходной возрастают, а удлинение при разрыве снижается пропорционально увеличению ΔP . Следовательно, прививка полиакриловой кислоты приводит к возрастанию прочности ПЭ и снижению его эластичности. Привитые пленки в отличие от исходной имеют значительную прочность и при температуре, превышающей температуру плавления исходного ПЭ. Таким образом, прививка полиакриловой кислоты в объеме ПЭ не только упрочняет пленку, но и повышает ее теплостойкость.

Поскольку ориентационная вытяжка позволяет существенно улучшить механические свойства полимеров, возможность получения ориентированных привитых пленок приобретает важное практическое значение. Ориентированные пленки ПЭ с привитой полиакриловой кислотой были получены как прививкой акриловой кислоты в ориентированном ПЭ, так и ориентационной вытяжкой привитых изотропных пленок (таблица, образцы 5–8 соответственно).

Данные, полученные для образца 5, привитого в ориентированном состоянии (таблица, рис. 2, рентгенограмма 1; рис. 3, a) показывают, что при радиационной жидкофазной прививке ориентация ПЭ в значительной степени сохраняется. Так, на рентгенограмме остаются рефлексы с-текстуры кристаллитов ПЭ, характерные для исходной ориентированной пленки, а в ИК-спектре сохраняется дихроизм полос, относящихся к ПЭ. Величины $\theta_{\text{ПЭ}}$, а также R_{720} для привитой пленки несколько ниже, чем для

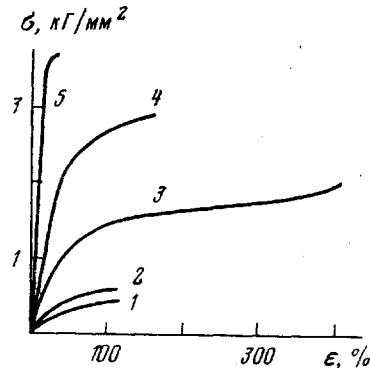


Рис. 1. Диаграммы растяжения исходной (3) и привитых пленок ПЭ (1, 2, 4, 5) при 20° (3–5) и 140° (1, 2) для образцов 2 (1, 4) и 4 (2, 5)

исходной, что, по-видимому, обусловлено некоторой релаксацией ориентированных структур ПЭ при прививке под влиянием пластифицирующего действия привитых структур и растворителя. Отсутствие дихроизма полосы 1720 см^{-1} свидетельствует, по нашему мнению, о том, что полиакриловая кислота при жидкофазной радиационной прививке в ориентированном ПЭ не образует ориентированных структур.

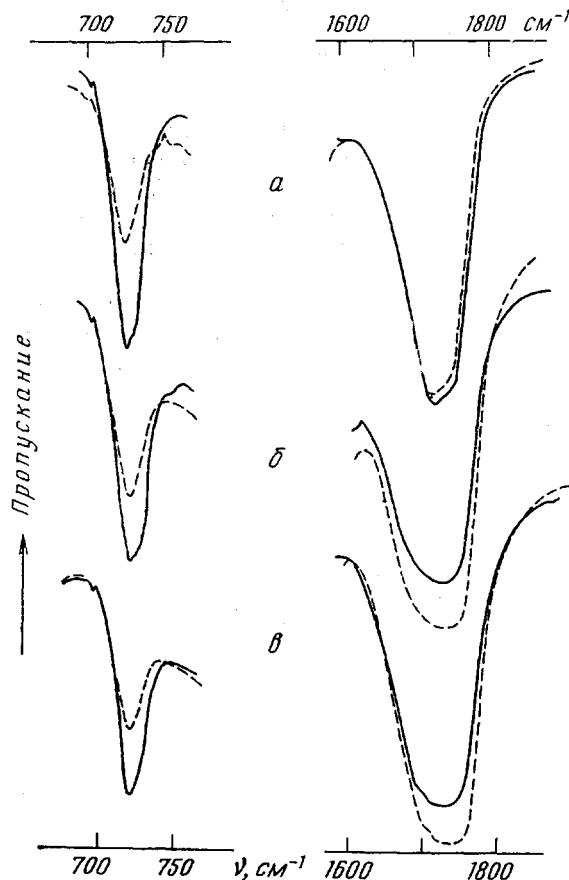


Рис. 3. Поляризационные ИК-спектры привитых пленок в области частот вращательных колебаний группы $-\text{CH}_2$ в ПЭ (720 см^{-1}) и маятниковых колебаний группы $-\text{C=O}$ в полиакриловой кислоте (1720 см^{-1}) образцы 5 (a), 6 (б) и 8 (в); сплошные линии – электрический вектор перпендикулярен, штриховые – параллелен направлению вытяжки

Ориентационная вытяжка изотропных привитых пленок может быть осуществлена в различных условиях. При T_b , меньшей температуры стеклования ПАК ($T_c=106^\circ$ [7]), способность пленок к ориентационной вытяжке уменьшается с возрастанием ΔP (рис. 1, кривые 4 и 5). Пленки со значительной величиной λ в этих условиях могут быть получены только при относительно небольшом содержании полиакриловой кислоты. Так, для образца 7 с $\Delta P=48\%$ при $T_b=85^\circ$ можно достичь $\lambda=3$. Как видно из рис. 2 (рентгенограмма 3) и таблицы, ПЭ в такой пленке имеет ориентированную *c*-текстуру.

При T_b , близкой к T_c полиакриловой кислоты или превышающей ее, удается получить пленки, в которых ориентирован не только ПЭ, но и полиакриловая кислота. Так, вытяжка образца 6 с $\Delta P=25\%$ при 110° приводит к возрастанию степени ориентации ПЭ (R_{720} увеличивается с 0,91 до

1,88, θ снижается с 41 до 20°). Кроме того, в ИК-спектре вытянутой пленки отмечается сильный дихроизм полосы полиакриловой кислоты, $R_{1720} = -0,62$ (таблица; рис. 3, б). Вытяжка образца 8 с $\Delta P = 133\%$ при 100° после выдерживания пленки в течение 15 мин. при 95° в воде также позволяет достичь высокой ориентации обоих полимеров (таблица; рис. 2, рентгенограмма 10; рис. 3, в). Так, $R_{720} = 1,60$, $R_{1720} = 0,59$. Следовательно, при ориентационной вытяжке изотропных привитых пленок вблизи T_c полиакриловой кислоты можно достичь высокой ориентации не только ПЭ, но и полиакриловой кислоты.

Способность привитой полиакриловой кислоты повышать теплостойкость ориентированного ПЭ была впервые обнаружена в работе [8] для случая радиационной газофазной прививочной полимеризации на волокнах ПЭ. Авторы работ [8, 9] объясняли наблюдаемое явление образованием на поверхности волокна прочной теплостойкой оболочки из ориентированной полиакриловой кислоты. Полученные в настоящей работе результаты показывают, что при радиационной жидкофазной прививке в неориентированном ПЭ, когда цепь акриловой кислоты прививается в объеме пленки и не образует ориентированных структур, теплостойкость пленок также повышается. По-видимому, объяснить наблюдаемое в данном случае явление можно формированием в процессе прививки частиц микрофазы привитого полимера, выполняющих функцию узлов пространственной сетки, обеспечивающей повышенную теплостойкость материала [10].

Экспериментальные данные по характеристикам ориентации ПЭ в ориентированных привитых пленках, отожженных в изометрическом состоянии при 135° (таблица; рис. 2), свидетельствуют о том, что привитая в объеме полиакриловая кислота обеспечивает теплостойкость ориентированных структур ПЭ. Действительно, величины R_{720} и θ в привитых пленках, отожженных в изометрическом состоянии и охлажденных до комнатной температуры, отвечают значениям, характерным для пленок ПЭ с $\lambda > 1$. Восстановление ориентации ПЭ при кристаллизации из расплава при комнатной температуре свидетельствует о наличии в расплаве ориентированных структур. Степень сохранения ориентации ПЭ в расплаве увеличивается с возрастанием ΔP . Отжиг в свободном состоянии приводит к полной дезориентации ПЭ (рис. 2, рентгенограмма 5).

Таким образом, радиационная прививка акриловой кислоты в пленках ПЭ приводит к возрастанию прочности и теплостойкости. При определенных условиях вытяжки можно получить ориентированные пленки с высокой степенью ориентации обоих полимеров. Ориентация ПЭ в привитых пленках при изометрическом отжиге при температурах, превышающих температуру плавления исходного ПЭ, сохраняется, что объясняется фиксацией его ориентированных структур привитыми структурами полиакриловой кислоты.

Институт физико-органической химии
АН БССР
Белорусский государственный
университет им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
31 I 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Кузнецова, Ю. Г. Кряжев, З. А. Роговин, Т. Н. Торопцева, Ж. прикл. химии, 37, 1334, 1964.
2. Б. Я. Левин, А. В. Савицкий, В. П. Демичева, Механика полимеров, 1967, № 4, 591.
3. И. Ф. Осиенко, А. П. Поликарпов, В. И. Мартынович, Г. Д. Зайцева, В. А. Бойко, Изв. АН БССР, серия химич. наук, 1977, № 1, 34.
4. А. П. Рудаков, А. Н. Семенов, Механика полимеров, 1965, № 3, 155.
5. М. А. Мартынов, К. А. Вылегжанина, Рентгенография полимеров, «Химия», 1972, стр. 41; А. П. Поликарпов, И. Ф. Осиенко, В. И. Мартынович, Л. П. Круль, Изв. АН БССР, серия химич. наук, 1977, № 6, 55.
6. Р. Збинден, Инфракрасная спектроскопия высокополимеров, «Мир», 1966, стр. 22.

7. Энциклопедия полимеров, т. 1, «Советская энциклопедия», 1972, стр. 39.
 8. Б. Л. Цетлин, Высокомолек. соед., А10, 2611, 1968.
 9. Б. Л. Цетлин, А. В. Власов, И. Ю. Бабкин, В кн. Радиационная химия полимеров, «Наука», 1973, стр. 108.
 10. Л. П. Круль, Кандидатская диссертация, Минск, Белорусский гос. ун-т, 1975.
-

УДК 541.64:536.7:539.3

РАЗДЕЛЕНИЕ ФАЗ В ДЕФОРМИРУЕМЫХ РАСТВОРАХ ГИБКОЦЕПНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Ельяшевич Г. К., Френкель С. Я.

В работе [1] нами было предсказано явление деформации бинодали — смещения кривой фазовых равновесий в растворах полимеров под действием механического или гидродинамического поля, при этом имелось в виду разделение на две изотропные жидкые фазы, отличающиеся концентрацией полимера. Это явление наблюдалось экспериментально в работах [2—4] как расширение области несовместимости полимер — растворитель.

В данной работе рассмотрен другой тип разделения фаз, а именно: разделение системы на изотропную и анизотропную фазы, причем анизотропная (более концентрированная) представляет собой жидкокристаллическую фазу нематического типа. Такое явление наблюдается обычно в покоящихся растворах жестких и полужестких макромолекул [5, 6], но может иметь место также при деформации растворов гибкоцепных полимеров. Эффект деформации бинодали в последнем случае состоит в том, что однофазный изотропный в покое раствор под действием механического поля разделяется на две фазы, одна из которых является двулучепреломляющей, что наблюдается, в частности, при формовании волокон из растворов гибкоцепных полимеров [7].

Растяжение макромолекулы под действием силы, приложенной к ее концам, приводит к увеличению содержания транс-изомеров вследствие того, что большему расстоянию между концами отвечают конформации с большим числом транс-изомеров; это означает, что гибкость цепи уменьшается при такого рода воздействиях. Если внешнее механическое поле имеет ориентирующий характер, то увеличиваются длины последовательностей транс-изомеров в направлении поля. Во всех случаях можно считать, что при переходе сегмента из гош- в транс-положение поле совершаet некоторую эффективную работу A , зависящую как от величины приложенного поля, так и от конкретного строения полимера.

Определив гибкость f , согласно Флори [5], как долю гибких (свернутых по сравнению с жесткими, коллинеарными, последовательностями) связей

$$f = \frac{(z-2)\exp(-\varepsilon/kT)}{1+(z-2)\exp(-\varepsilon/kT)}$$

где z — координационное число в использованной Флори модели квазирешетки, ε — разность свободных энергий гибкой и жесткой конформаций в макромолекуле. Мы записали уменьшение гибкости под действием растягивающего поля следующим образом:

$$f = \frac{(z-2)\exp(-\varepsilon/kT-A)}{1+(z-2)\exp(-\varepsilon/kT-A)} \quad (1)$$