

УДК 541.64:547.391.4

**ПРИВИВКА АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ  
НА ПОЛИЭТИЛЕНОВУЮ ПЛЕНКУ**

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

Исследована прививка акриловой кислоты на ПЭ-пленку под действием  $\gamma$ -излучения  $^{60}\text{Co}$  и ускоренных электронов. Показана взаимосвязь между изменениями геометрических размеров образцов пленки и количеством привитого полимера. Установлено, что при малых мощностях дозы прививочная полимеризация происходит с постоянной скоростью, несмотря на возрастание в процессе прививки количества сорбированной акриловой кислоты. При высокой мощности дозы прививочная полимеризация локализуется на поверхности, что резко понижает паропроницаемость привитых пленок. Приведены значения коэффициентов диффузии воды и ацетона в радиационно-привитые ПЭ-пленки.

Прививка акриловой кислоты (АК) на полиолефиновые материалы (волокна и пленки) позволяет придать последним ряд новых ценных свойств, в частности увеличить адгезию и способность к окрашиванию [1, 2]. Полимеры с привитой АК содержат ионогенные группы и хорошо поглощают воду, что дает возможность применять для их крашения или печати водные растворы или пасты активных красителей. Однако в литературе практически отсутствуют работы, посвященные исследованию кинетики прививки АК и изучению свойств привитых полимеров в зависимости от условий прививки и количества привитого полимера. Очевидно, что такие исследования представляют не только научный интерес, но и необходимы для оценки возможности и целесообразности промышленной реализации процесса модификации полиолефинов прививкой АК.

Для прививки использовали нестабилизированную ПЭ-пленку марки А (ГОСТ 10354-73), толщиной 50 мкм из ПЭ низкой плотности и АК (МРТУ 6-09-5886-69). Прививочную полимеризацию осуществляли из газовой фазы на установке, показанной на рис. 1. Для инициирования прививки использовали  $\gamma$ -излучение  $^{60}\text{Co}$  и ускоренные (энергия 2,8 МэВ) электроны. Образец ПЭ-пленки 1 весом 350–400 мг закрепляли на штанге пружинных весов 2, которые снабжены индуктивным датчиком перемещения 3, описанным в работе [3]. Такие автоматические весы позволяли измерять вес образца с ошибкой не более  $\pm 0,01$  вес. %. Весы с образцом закрывали цилиндрической камерой 4 из жести. Для уменьшения поглощения энергии ускоренных электронов с обеих сторон по ходу электронного пучка сделаны «окна», закрытые тонкой (0,1 мкм) алюминиевой фольгой. Остальную часть камеры для предотвращения образования гомополимера защищали свинцовым экраном. На этой же установке определяли изменение геометрических размеров пленки в процессе прививки и сорбции акриловой кислоты. Для этого вырезали образцы пленки шириной 5 и длиной 105 мкм. На концах ее с помощью иглы прокалывали отверстия диаметром около 1,5 мкм. Один конец пленки крепили к штанге пружинных весов, а другой – неподвижно к крючку 5. Пружину автоматических весов растягивали так, чтобы растягивающее усилие, действующее на пленку, составляло 300–400 мг. Ошибка при измерении удлинения образцов пленки не превышала  $\pm 0,005$  мкм.

Для удаления кислорода камеру с образцом перед облучением продували в течение 10 мин азотом, затем подавали азот, насыщенный в терmostатируемом барботере парами акриловой кислоты до относительного давления, равного 0,95. После установления сорбционного равновесия начинали облучение. В опытах с использо-

ванием ускоренных электронов подачу мономера и облучение начинали одновременно. Прививку проводили при температуре 28° и скорости потока газовой среды в цилиндрической камере 3 см/с.

При использовании высоких мощностей дозы возникает опасность значительного повышения температуры образца за счет поглощения энергии излучения, что может вызвать нежелательные изменения условий прививки. Поэтому в таких случаях необходимо обеспечить хороший теплоотвод и надежный контроль температуры образца. Прямой контроль температуры под пучком, особенно тонких пленок, затруднителен и дает ненадежные результаты. Мы определяли повышение температуры пленки по изменению ее длины при нагревании. Для этого проводили контрольные облучения образцов пленки с продувкой камеры воздухом и непрерывной регистрацией изменения их длины. При скорости потока воздуха 3 см/с и мощности дозы  $5 \cdot 10^3$  рад/с относительное удлинение пленки составляло 0,1%, что соответствует повышению ее температуры на 5°.

Количество привитой АК определяли по разности между общим увеличением веса пленки в процессе прививки и количеством АК, сорбированной сополимером, но не вступившей в реакцию прививки. Вес сорбированного мономера измеряли путем десорбции, для чего прекращали облучение и камеру продували сухим воздухом до полного удаления АК из образца. Подобным же образом определяли вклад сорбированного мономера в изменение геометрических размеров образцов в процессе прививки.

На этой же установке в условиях, соответствующих условиям прививки, определяли кинетику сорбции паров АК привитыми образцами. Сорбционно-диффузионные свойства привитых пленок по отношению к воде и ацетону изучали на приборе, описанном в работе [4]. Изменение паропроницаемости пленок проводили гравиметрически чашечным методом [5].

На рис. 2 показана зависимость величины сорбции и логарифма коэффициента диффузии АК от содержания ПАК, привитой при мощности дозы 2,8 рад/с, когда процесс прививки не лимитируется диффузией мономера. Как видно из рисунка, величина сорбции АК привитыми пленками линейно увеличивается с увеличением доли привитой ПАК. Очевидно, что возрастание величины сорбции происходит за счет увеличения доли привитой ПАК, причем вычисленная величина сорбции АК привитой ПАК составляет 32 вес.% и остается постоянной в исследованном интервале прививки. В отличие от величины сорбции коэффициент диффузии АК по мере увеличения количества привитой ПАК резко падает. Так, для образцов с содержанием привитой ПАК, равным 0,2 вес. доли, коэффициент диффузии АК составил  $2,1 \cdot 10^{-9}$  см<sup>2</sup>/с, в то время как для исходной ПЭ-пленки он равен  $2,0 \cdot 10^{-8}$  см<sup>2</sup>/с, т. е. в результате прививки коэффициент диффузии уменьшился почти на порядок.

Можно предположить, что существенные изменения величин сорбции и коэффициента диффузии мономера в процессе прививки должны вызывать заметные изменения скорости прививочной полимеризации по мере увеличения количества привитой ПАК в ПЭ-пленке. На рис. 3 приведены кинетические кривые прививки АК на ПЭ-пленку при мощности дозы  $5 \cdot 10^3$ ; 2,8 и 12,0 рад/с. При относительно высокой мощности дозы кривая 1 накопления привитого полимера имеет вид, характерный для прививочной полимеризации, лимитируемой диффузией мономера, подобный тому, который наблюдали [6] в случае прививки при высоких мощностях дозы акрилонитрила. В начальный период, когда прививка проходит в объеме

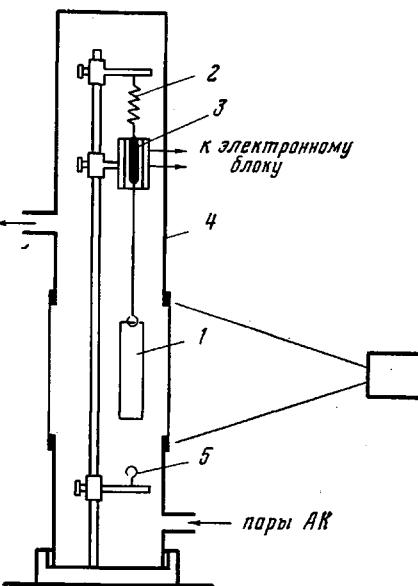


Рис. 1. Схема установки для прививки:  
1 – образец, 2 – пружинные весы, 3 – датчик перемещения, 4 – цилиндрическая камера, 5 – крючок

подложки, наблюдается максимальная скорость прививочной полимеризации. Затем вследствие образования «барьерного» слоя [7], препятствующего диффузии мономера в глубину подложки, прививка локализуется на поверхности пленки, а скорость процесса резко уменьшается и в дальнейшем остается постоянной, поскольку АК прививается на собственный полимер.

При относительно низких мощностях дозы, когда прививочная полимеризация проходит в кинетической области, кривые накопления привитого полимера имеют совершенно другой вид. После индукционного периода, характеризующегося сравнительно невысокой скоростью прививки, скорость процесса быстро стабилизируется и остается постоянной до весьма

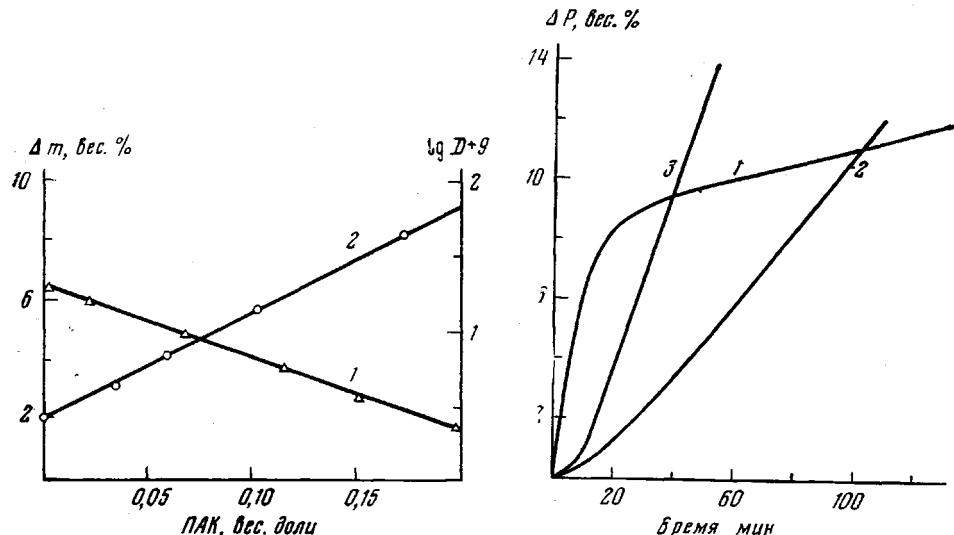


Рис. 2. Зависимость логарифма коэффициента диффузии (1) и величины равновесной сорбции (2) АК в ПЭ-пленку от содержания в ней привитой ПАК

Рис. 3. Кинетические кривые накопления привитой ПАК при мощности дозы  $5 \cdot 10^3$  (1); 2,8 (2) и 12 рад/с (3)

высоких степеней прививки. Мы не наблюдали каких-либо изменений скорости прививочной полимеризации во всем исследованном интервале степени прививки (до 30 вес. %), причем вычисленный показатель степени зависимости скорости прививки от мощности дозы равнялся 0,5. Этот факт является несколько неожиданным, поскольку по мере увеличения содержания привитой ПАК в пленке существенно увеличивается количество сорбированного мономера (рис. 2, кривая 2). Кроме того, в процессе прививки происходит увеличение реакционного объема подложки за счет привитой ПАК с неплохим выходом радикалов ( $3,6 \pm 0,8$  на 100 эв) [7]. Тем не менее экспериментальные данные указывают на то, что ни увеличение сорбции, ни увеличение реакционного объема подложки не приводят к заметному росту скорости прививочной полимеризации. Очевидно, что в этих условиях прививка АК на собственный (привитой) полимер не происходит вообще или крайне незначительна. Представляется мало вероятным, что макромолекулы, образующиеся в привитой ПАК, находятся в «ловушках» и недоступны для мономера [8], поскольку концентрация АК в привитой ПАК весьма значительна. Как указывалось выше, величина сорбции акриловой кислоты ПАК-компонентой составляет 32 вес. %. По-видимому, в данном случае из-за весьма сильного внутримолекулярного и межмолекулярного взаимодействия мономерных звеньев (за счет водородной связи) резко понижается подвижность мономера и сегментов ПАК, вследствие чего из-за стерических препятствий рост привитой цепи сильно затруднен.

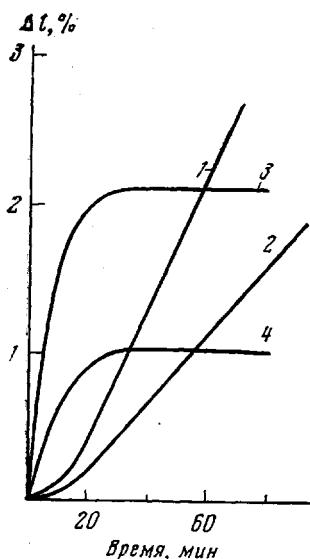


Рис. 4

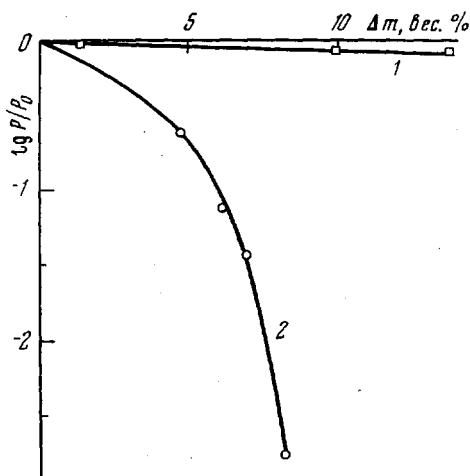


Рис. 5

Рис. 4. Относительное удлинение образцов ПЭ-пленки, вырезанных параллельно (1, 3) и перпендикулярно оси экструзии (2, 4), в процессе прививки АК при мощности дозы 2,8 (1, 2) и 5  $\cdot 10^3$  рад/с (3, 4)

Рис. 5. Относительная проницаемость ПЭ-пленок по *n*-гексану в зависимости от количества ПАК, привитой при мощности дозы 2,8 (1) и 5  $\cdot 10^3$  рад/с (2)

Рис. 6. Зависимость логарифма коэффициента диффузии воды при 60° (1) и ацетона при 25° (2) в ПЭ-пленку от содержания в ней привитой ПАК

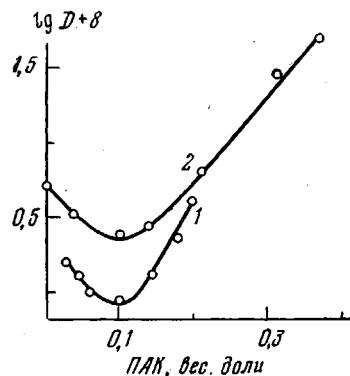


Рис. 6

На рис. 4 показано изменение длины образцов ПЭ-пленки в процессе прививки. Прежде всего обращает на себя внимание то, что удлинение образцов ПЭ-пленки, вырезанных параллельно и перпендикулярно оси экструзии, как при низких (кривые 1, 2), так и при высоких (кривая 3, 4) мощностях дозы неодинаково, т. е. изменение геометрических размеров ПЭ-пленки во время прививки происходит аналогично тому, как она ведет себя в процессе сорбции АК [4]. С другой стороны, при сравнении рис. 3 и 4 видно, что характер кривых накопления привитого полимера и удлинения ПЭ-пленки одинаков. При малой мощности дозы в обоих случаях наблюдается индукционный период, после которого скорости прививки и удлинения образцов стабилизируются. В отличие от этого изменения размеров образцов, вырезанных как параллельно (рис. 4, кривая 3), так и перпендикулярно (кривая 4) оси экструзии, не происходит после локализации прививки на поверхности пленки, в то время как прививка продолжается, хотя и с меньшей, чем в начальный период скоростью (рис. 3, кривая 1). Очевидно, что в случае поверхностной прививки происходит лишь увеличение толщины пленки.

Условия прививочной полимеризации влияют не только на кинетику прививки и изменение геометрических размеров образцов, но и на свойства привитых пленок. На рис. 5 показана зависимость логарифма относительной проницаемости паров *n*-гексана через привитые пленки от количества

привитой ПАК при низких (кривая 1) и высоких (кривая 2) мощностях дозы. Как видно из рисунка, прививка относительно небольшого количества АК (до 9 вес.%) в условиях, обеспечивающих поверхностную прививочную полимеризацию, приводит к уменьшению паропроницаемости более чем на два десятичных порядка. Прививка такого же количества АК при низких мощностях дозы (кривая 1) сопровождается лишь незначительным уменьшением (меньше 20%) проницаемости паров *n*-гексана через пленку. Отсюда очевидно, что модифицирование полимерных пленочных материалов для получения мембран с низкой паропроницаемостью более выгодно проводить при высоких мощностях дозы. Это может служить одним из примеров того, что в каждом конкретном случае необходимо не просто прививать тот или иной мономер, а тщательно анализировать влияние условий модифицирования на свойства привитых сополимеров, чтобы правильно выбрать оптимальные условия, дающие наибольший эффект при получении сополимеров с требуемыми свойствами.

Как уже отмечено выше, коэффициент диффузии АК в привитые ПЭ-пленки уменьшается при увеличении содержания в них привитой ПАК (рис. 2, кривая 1). Несколько иначе изменяются коэффициенты диффузии воды (при 60°\*) и ацетона (рис. 6). При небольшом содержании привитой ПАК они уменьшаются, а затем при содержании ПАК > 0,1 вес. доли начинают резко возрастать. Очевидно, это связано с закупоркой транспортных диффузионных каналов при относительно малых степенях прививки. При большем содержании ПАК в ПЭ-пленках привитые цепи превращаются в своего рода «транспортные каналы» для молекул ацетона и воды. В отличие от этих веществ для АК в исследованном интервале прививки увеличения коэффициента диффузии не наблюдается. Этот факт, по-видимому, объясняется лучшим качеством воды и ацетона как растворителей для ПАК, чем сама АК.

Что касается гетерогенных привитых пленок, получаемых при инициировании прививочной полимеризации высокими мощностями дозы, то здесь можно отметить, что процесс сорбции в них носит очень сложный характер, требующий для вычисления коэффициента диффузии сложной математической обработки кинетических данных. Кроме того, кинетические кривые сорбции для таких систем не всегда воспроизводимы из-за возможных релаксационных процессов, сопровождающих сорбцию.

Научно-исследовательский  
физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию  
6 VI 1979

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Б. Л. Цеглин, И. Ю. Бабкин, А. В. Власов, Сб. Радиационная химия полимеров, «Наука», 1973, стр. 108.
2. И. Ю. Бабкин, К. Н. Китаев, Б. А. Ковалев, Н. Н. Сурнина, Пласт. массы, 1976, № 8, 13.
3. И. Ю. Бабкин, Д. Ф. Коробкин, Заводская лаб., 37, 743, 1971.
4. Ю. М. Гордеев, В. Н. Зайцев, К. Н. Китаев, Заводская лаб., 44, 834, 1978.
5. О. Ф. Беляев, В. С. Воеводский, Л. М. Безрукавникова, Б. А. Майзелис, Высокомолек. соед., А18, 1345, 1976.
6. А. И. Красногоров, Е. Н. Табалин, Высокомолек. соед., А20, 450, 1978.
7. I. Yu. Babkin, A. I. Krasnogorov, K. N. Kitaev, G. V. Solouyeva, Proceeding 4<sup>th</sup> International Symposium on Radiation Chemistry, Budapest, 1977, p. 513.
8. В. И. Полушкин, А. В. Власов, В. В. Лапин, Б. Л. Цеглин, Высокомолек. соед., А21, 507, 1979.

\* При комнатных температурах вычислить с приемлемой точностью коэффициенты диффузии не удается из-за чрезвычайно малой сорбции воды исследуемыми пленками.

## **GRAFTING OF ACRYLIC ACID ONTO POLYETHYLENE FILM**

***Babkin I. Yu., Gordeev Yu. M., Kitaev K. N., Kovalev B. A.***

### **Summary**

Grafting of acrylic acid onto PE film under the  $\gamma$ -irradiation  $^{60}\text{Co}$  and accelerated electrons has been studied. The mutual relation between the change of geometric dimensions of the film samples and the amount of grafted polymer was shown. It was found that at the low radiation power the rate of grafting was constant despite of the increase of the amount of acrylic acid sorbed by the film. At the high radiation power the localization of grafting on the surface was observed resulting in the sharp decrease of the gas permeability of grafted films. The values of the coefficients of diffusion of water and acetone into radiation-grafted PE films are presented.

---