

**ВЛИЯНИЕ ВНУТРЕННИХ И ВНЕШНИХ НАПРЯЖЕНИЙ
В ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНКАХ НА ПРОЦЕСС
ПРИВИВОЧНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ**

Миронов Н. А., Никольский В. Г., Скуратова Н. В.

Ранее в работе [1] было высказано предположение, что в процессе прививки мономеров к полимерным пленкам в пленках возникают внутренние напряжения, влияющие как на скорость и величину прививки, так и на распределение привитого полимера по объему пленок.

В настоящей работе сделана попытка экспериментально оценить величину внутренних напряжений, возникающих при прививке стирола к пленкам ПЭ, а также использовать внешнее растягивающее напряжение для управления процессом прививки.

В работе использовали ПЭ марок «Manolene 6002» (ПЭ высокой плотности) и «Alkathene VVJG-11» (ПЭ низкой плотности). Пленки ПЭ определенной толщины получали медленным охлаждением расплава со скоростью $1,5-2 \text{ град/мин}$ по методике, описанной в работе [1]. Пленки ПЭ армировали алюминиевыми фольгами толщиной 7,5; 15 и 30 $\mu\text{мм}$. Для этого фольги запрессовывали между пленками ПЭ толщиной 200 $\mu\text{мм}$ каждая при 180° и давлении 200 атм. Таким же образом армировали пленку металлической сеткой с размером ячеек $1\times1 \text{ мм}^2$ и толщиной 0,2 мм . При этом толщина всех армированных пленок составляла 400 $\mu\text{мм}$. Для прививки использовали армированные образцы ПЭ в виде дисков диаметром 15 мм . Структурирование ПЭ низкой плотности проводили облучением γ -лучами в вакууме при комнатной температуре. После облучения пленки отжигали при 100° в течение 3 час, чтобы ускорить гибель радикалов, стабилизированных в ПЭ. Исследование методом ЭПР показало, что в облученных и затем отожженных образцах ПЭ сигнал ЭПР отсутствовал. Для проведения прививки мономера к пленкам, находящимся под напряжением, использовали пружинный динамометр. Пленку ПЭ, зажатую в динамометре, помещали в стеклянную ампулу, в которой последовательно осуществляли облучение и прививку. Методика использованной в работе пострадиационной прививки стирола к ПЭ и определение количества привитого продукта ΔP , % описаны в работе [2]. Размеры пленок после прививки определяли с помощью компаратора ИЗА-2 с точностью до 1 $\mu\text{мм}$.

На рис. 1 приведены кинетические кривые изменения количества привитого продукта ΔP , приращения толщины и диаметра дисков при прививке стирола к пленкам ПЭ низкой плотности толщиной 400 $\mu\text{мм}$, армированным алюминиевой фольгой 7,5 $\mu\text{мм}$, а также к неармированным пленкам той же толщины. Как видно из рис. 1, средняя скорость прививки на армированную пленку в интервале 1–5 час оказалась в ~2 раза меньше, чем на неармированную. Следует также отметить, что при прививке на армированную пленку вначале увеличивалась только толщина образца, в то время как его диаметр начинал увеличиваться только через 3 час прививки, когда по краям армирующей фольги появились радиальные трещины. Увеличение времени прививки до 20 час привело к тому, что вся армирующая фольга покрылась сеткой трещин (рис. 2). Количество привитого полимера при этом стало приближаться к величине прививки на неармированную пленку. Растрескивание армирующей фольги толщиной 7,5 $\mu\text{мм}$ началось, когда величина прививки превысила 50%.

При прививке к образцам, армированным фольгой толщиной 15 $\mu\text{мм}$, наблюдали появление трещин лишь через 20 час, когда количество привитого продукта достигло 110%.

Используя известное значение разрывного напряжения алюминиевой фольги можно оценить величину внутреннего растягивающего напряжения, возникающего в плоскости пленки к моменту разрушения фольги. Определенные таким образом значения внутренних напряжений составили 25 и 55 kГ/см^2 для пленок ПЭ с содержанием привитого продукта 50 и 110% соответственно.

При прививке стирола к пленкам, армированным фольгой толщиной 30 мкм или металлической сеткой, разрушения армирующих элементов не происходило, а количество привитого полимера составило всего 63% за 20 час прививки. У неармированной пленки той же толщины, помещенной в ту же ампулу, величина прививки за 20 час достигла 142%.

Полученные результаты подтверждают высказанное ранее предположение о том, что прививка мономеров к достаточно толстым полимерным пленкам идет с низким выходом, так как возникающие в приповерхност-

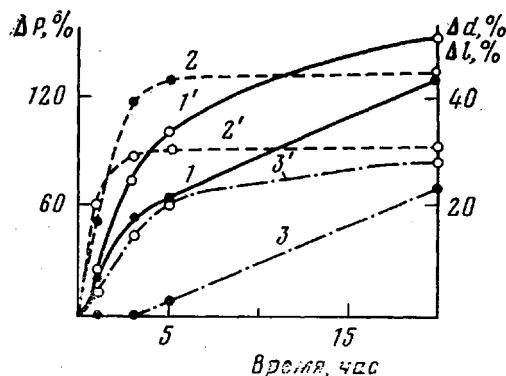


Рис. 1. Кинетика изменения величины прививки ΔP , % (2, 2') толщины Δl , % (2, 2') и диаметра Δd , % (3, 3') круглых пленок ПЭ низкой плотности, армированных алюминиевой фольгой толщиной 7,5 мкм (1-3) и неармированных пленок (1'-3') (исходная толщина образцов 400 мкм, температура прививки 20°, доза облучения 1 Мрад)

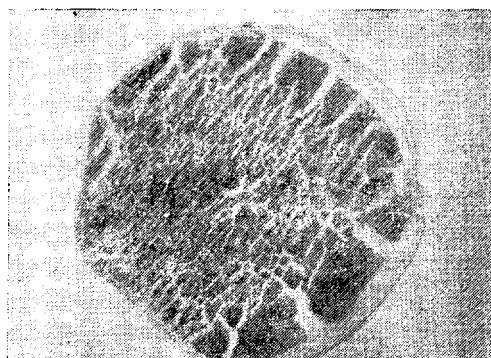


Рис. 2. Образец ПЭ низкой плотности, армированного алюминиевой фольгой, через 20 час прививки в пакетах стирола при 20°

Исходный диаметр образца 15, конечный — 18,5 мм, исходная толщина образца 400, фольги — 7,5 мкм, величина прививки 130%

ных привитых слоях напряжения не в состоянии растянуть центральный немодифицированный слой [1].

Аналогичный вывод может быть сделан из результатов, полученных при прививке на спитые полимерные пленки.

На рис. 3 приведена зависимость величины прививки стирола к пленке ПЭ низкой плотности толщиной 100 мкм, структурированной облучением и отожженной при 100°, от дозы структурирования. Видно, что увеличение жесткости ПЭ в результате образования трехмерной сетки межмолекулярных связей, так же как и армирование металлической сеткой, приводит к существенному снижению количества привитого полимера. Увеличение дозы структурирования от 0 до 60 Мрад приводит к снижению величины прививки в 2 раза.

В таблице представлены данные, полученные при прививке стирола к образцам ПЭ высокой плотности толщиной 165 мкм, находящимся под растягивающим напряжением. Так как в процессе прививки длина пленок увеличивалась, в таблице приведены начальные и конечные значения напряжений, приложенных к пленкам, причем величина начальных напряжений была меньше предела текучести ПЭ высокой плотности, равного 290 кГ/см². Во время прививки к растягиваемым образцам образования шейки не наблюдалось. Более того, как видно из таблицы, внешнее растя-

гивающее напряжение способствует значительному увеличению площади образца в процессе прививки. В отсутствие растяжения площадь образца увеличивается при прививке незначительно, а увеличение объема происходит лишь за счет увеличения толщины пленки. Из таблицы также видно, что увеличение начального напряжения, приложенного к пленке в процессе

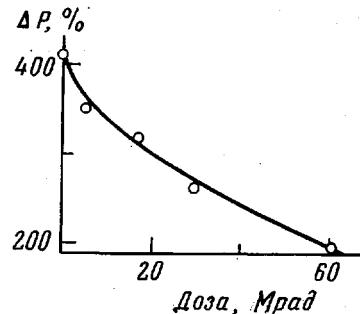


Рис. 3. Зависимость количества привитого стирола к пленке ПЭ низкой плотности толщиной 100 мкм от дозы предварительного облучения образца

Температура прививки 20°, время — 25 час, доза облучения для прививки 3 Мрад. После структурирования образцы отожжены в вакууме при 100°

прививки, от 0 до 149 кГ/см² приводит к увеличению скорости прививки в ~4 раза.

Таким образом, наличие в полимерных образцах элементов, увеличивающих их жесткость в процессе прививки и ограничивающих изменение размеров образца, приводит к уменьшению скорости прививки и к уменьшению количества привитого продукта. Такими армирующими элемента-

**Данные, полученные при прививке стирола к пленкам в ПЭ высокой плотности толщиной 165 мкм, находящимся под напряжением
(Время прививки 7 час, доза 1 Мрад, 20°)**

Напряжение, кГ/см ²		Удлинение, %		Приращение, %		Количество привитого полимера, %
начальное	конечное	начальное	конечное	площади	толщины	
0	0	—	1	2	21	20
89,5	75	2,5	11	13	24	40
149	82	4,25	44	51	22	79

ми могут быть: центральная сухая часть достаточно толстого полимерного образца, искусственно введенные в полимер армирующие элементы, не подверженные действию мономера и сопутствующих растворителей, а также трехмерные сетки межмолекулярных связей достаточной плотности. С другой стороны, внешнее растягивающее напряжение, приложенное к полимерному образцу в процессе прививки хотя бы в одном направлении, способствует ускорению прививки и увеличению количества привитого продукта.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
12 VI 1979

ЛИТЕРАТУРА

4. Н. А. Миронов, В. Г. Никольский, Высокомолек. соед., A17, 2540, 1975.
2. Н. А. Миронов, Л. Л. Кочергинская, В. Г. Никольский, Н. Д. Розенблум, Пласт. массы, 1975, № 1, 19.