

которые перед испытанием были прогреты на воздухе до полной гибели радикалов (кривая 3).

Как видно, при всех температурах прочность облученного полимера меньше, чем необлученного. Сравнение кривых 1 и 2 свидетельствует о том, что разница в прочности между облученным и необлученным полимером увеличивается, когда температура испытания достигает -50° и становится возможным протекание интенсивных радикальных реакций в нагруженных образцах. Из данных, полученных методом ЭПР, следует, что в процессе испытания облученных волокон в охлажденном изооктане при -50° происходит рекомбинация 20–30% свободных радикалов, причем растягивающие напряжения стимулируют радикальные реакции. Если облученные образцы прогреть до полной гибели радикалов; то различие в прочности еще более возрастает и сохраняется при всех температурах испытания (кривая 3).

Сильное влияние на изменение прочностных свойств полимеров оказывает температура облучения [2]. Опыты, проведенные с волокнами ПЭ, облученными при комнатной температуре в атмосфере гелия и на воздухе, показали, что наибольшее ухудшение механических характеристик ПЭ происходит при облучении на воздухе, что связано с окислительной деструкцией полимера.

Сравнительно небольшой эффект уменьшения прочности ПЭ вследствие низкотемпературного радиолиза, по-видимому, объясняется тем, что механический разрыв макромолекул по ослабленным связям возможен только тогда, когда созданные облучением ослабленные связи случайно попадают в области, где возникают локальные перенапряжения при нагрузении полимера.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пшежецкий С. Я., Котов А. Г., Милинчук В. К., Рогинский В. А., Тупиков В. И. ЭПР свободных радикалов в радиационной химии. М.: Химия, 1972, гл. 2.
2. Махлис Ф. А. Радиационная физика и химия полимеров. М.: Атомиздат, 1972, с. 297.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе

Поступила в редакцию
21.VII.1980

УДК 541.64:542.952:547.39

ПЛАЗМОИНИЦИРОВАННАЯ ПОСТПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА, СОРБИРОВАННОГО НА ПОЛИЭТИЛЕНЕ

Пономарев А.Н., Крицкая Д.А.

Модификация многих полимерных материалов и изделий путем прививки на их поверхность новых полимеров исследуется довольно широко. Таким путем можно существенно изменять поверхностные свойства исходных полимеров (смачивание, адгезию к другим материалам, коэффициент трения и износостойкость), создавать новые типы материалов. Цетлинским и сотр. [1–3] в течение многих лет исследуется радиационная газофазная прививочная полимеризация различных мономеров на твердые неорганические и полимерные подложки как метод модификации материалов.

Однако в ряде случаев для подобных целей технологически удобнее и перспективнее использовать плазму газового разряда вместо глубоко проникающих излучений (γ -излучения, пучков ускоренных электронов) [4, 5]. При непосредственном воздействии такой плазмы на твердые

полимеры в поверхностных слоях протекают процессы, инициируемые достаточно быстрыми электронами, УФ-излучением, химически активными частицами. Под действием плазмы в поверхностных слоях обрабатываемого материала могут накапливаться свободные радикалы, перекиси, способные инициировать полимеризацию мономеров. Изменением параметров разряда можно варьировать в широких пределах интенсивность и энергетический спектр указанных компонентов, изменять глубину слоя, в котором протекают реакции [6].

В работе [7] с участием авторов приведены данные по плазмоиницируемой прививке акриловой кислоты на ПЭ с целью получения основы для нанесенных катализаторов полимеризации олефинов. В настоящей работе изучена полимеризация ММА, сорбированного из газовой фазы на ПЭ, который предварительно был подвергнут действию плазмы газового разряда.

ПЭ, на который осуществляли прививку ММА, представлял собой порошок с удельной поверхностью $\sim 2 \text{ м}^2/\text{г}$. Обработку ПЭ плазмой газового разряда осуществляли в реакционном сосуде, имеющем форму полой гантели. Безэлектродный емкостный разряд зажигали в узкой цилиндрической части сосуда длиной 15 см. Сосуд с порошком периодически переворачивали на 180° (период 3 с) так, что порошок ПЭ мог пересыпаться через зону разряда из одной сферической камеры в другую. Перед включением разряда сосуд с ПЭ вакуумировали, а затем в него впускали гелий или другой газ до заданного давления.

Мощность, рассеиваемую в разряде P , измеряли калориметрически по начальной скорости разогревания сосуда и в различных опытах меняли от 0,01 до 0,2 Вт/мл. В большинстве экспериментов мощность составляла 0,1 Вт/мл. После обработки ПЭ сосуд вакуумировали, а затем в него напускали пары мономера. Для исключения конденсации ММА на ПЭ и снижения вероятности образования гомополимера упругость пара ММА ($p=1060 \text{ Па}$) составляла только треть частью от давления насыщенного пара над ПЭ, что достигалось поддержанием температуры в сосуде с жидким ММА, равной 273 К, а в реакционном сосуде с ПЭ – 295 К.

Спустя определенное время мономер откачивали из сосуда перемораживанием в азотную ловушку. Количество привитого на ПЭ полимера определяли взвешиванием. Контрольными опытами было показано, что ПЭ, не обработанный плазмой, после десорбции не удерживает в себе заметных количеств мономера. Точность измерения количества привитого полимера составляла 20%.

На рис. 1 приведена зависимость степени прививки ПММА на ПЭ от времени выдерживания в парах мономера порошка, обработанного плазмой в течение 5 мин, при удельной мощности разряда 0,1 Вт/мл. Как видно, за первый час средняя скорость прививки достигает 6 вес.%/ч, а затем существенно уменьшается со временем.

Из рис. 2, а видно, что начальная скорость заметно возрастает со временем обработки в течение первых 3–5 мин, а затем практически не меняется. Это позволяет предположить, что концентрация активных центров (или продуктов) на поверхности ПЭ, инициирующих полимеризацию, достигает некоторого предельного значения за указанное время обработки.

Изменение начальной скорости прививки в зависимости от удельной мощности разряда (время обработки в плазме 5 мин) показано на рис. 2, б. Видно, что величина w остается практически неизменной в широком интервале P от 0,01 до 0,2 Вт/мл.

Представляет интерес влияние количества предварительно привитого ПММА на величину w при последующей прививке (рис. 3). В этой серии опытов w является средней скоростью прививки за первые 2 ч контакта с мономером. Предварительную прививку осуществляли также плазмохимическим методом. Для образцов, содержащих до 4–5 вес.% привитого ПММА, начальная скорость прививки остается практически неизменной, а по мере увеличения количества предварительно привитого ПММА заметно падает, достигая некоторого постоянного значения при содержании ПММА ~ 20 вес.%. Как показали опыты, концентрация ММА, сорбированного на полимерной порошок, практически не зависит от количества предварительно привитого ПММА в пределах 0–30 вес.% и составляет

~1 вес.% в условиях эксперимента. Таким образом, снижение w по мере накопления привитого ПММА не связано с изменением концентрации сорбированного MMA, а, возможно, вызвано изменением выхода активных центров или продуктов при плазмообработке системы ПЭ – привитой ПММА или с изменением сорбирующей поверхности модифицированного порошка.

Изучено влияние природы и давления газа в разряде, в котором обрабатывали ПЭ, на начальную скорость последующей прививки ПММА.

	Гелий	Воздух
Давление в разряде, Па	130	2000
Степень прививки за 1 ч, вес.%	5	6

4000	10	260	660
5	5,5	5	0

Как видно, изменение давления гелия в разряде практически не влияет на скорость прививки. При небольших давлениях воздуха (до 260 Па)

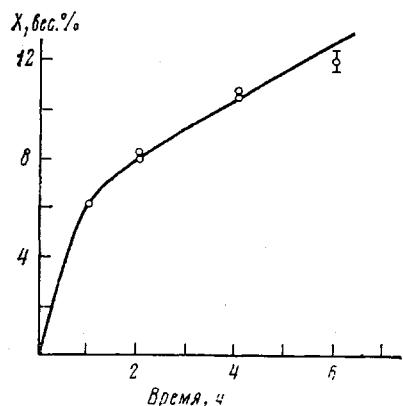


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость степени прививки X ПММА на ПЭ от времени выдерживания в парах MMA предварительно плазмообработанного ПЭ ($p_{\text{He}}=930$ Па, $p_{\text{MMA}}=1060$ Па)

Рис. 2. Зависимость начальной скорости привитой постполимеризации MMA w от времени (а) и удельной мощности разряда q при обработке ПЭ в плазме (б) ($p_{\text{He}}=930$ Па, $p_{\text{MMA}}=1060$ Па): а – $P=0,1$ Вт/мл; б – время обработки в плазме 5 мин

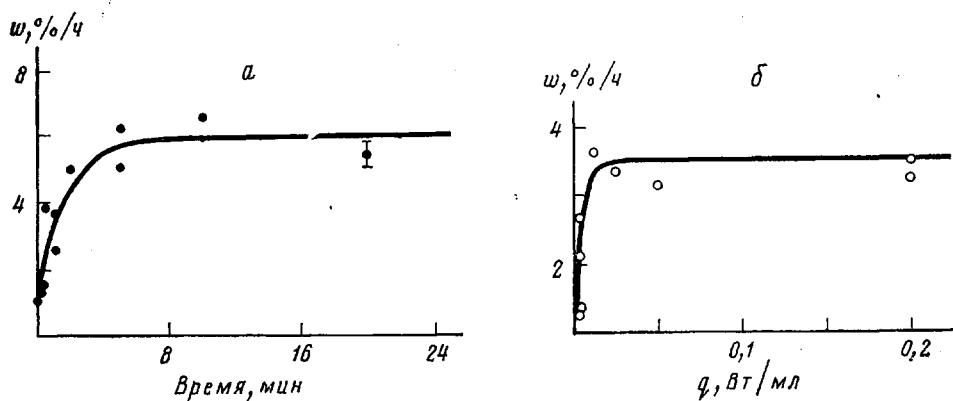


Рис. 2

скорость последующей прививки также не меняется, однако после обработки ПЭ в воздушной плазме при давлении 660 Па прививку ПММА в условиях эксперимента совсем не наблюдали. Можно предполагать, что при обработке ПЭ в кислородсодержащей плазме или не происходит заметного накопления активных центров, инициирующих полимеризацию MMA, или одновременно с накоплением активных центров происходит образование продуктов окисления (альдегидов), являющихся активными ингибиторами полимеризации MMA. Отсутствие такого эффекта при низких давлениях воздуха связано, очевидно, с полным расходованием кис-

лорода в плазмоокислительных процессах на поверхности ПЭ в газовой фазе.

Следует заметить, что впуск 100–200 Па воздуха в реакционный сосуд на стадии прививки ММА полностью прекращает реакцию полимеризации. Это позволяет предположить радикальный механизм привитой постполимеризации ММА [8].

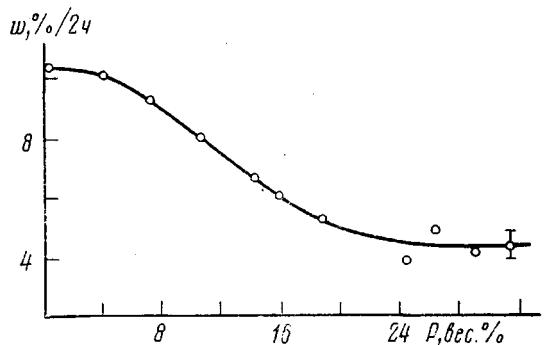


Рис. 3. Зависимость начальной скорости привитой постполимеризации ММА на ПЭ от содержания предварительно привитого ПММА в плазмообрабатываемом порошке ПЭ – привитой ПММА ($r_{\text{не}}=930$ Па, время обработки в плазме 5 мин, $P=0.1$ Вт/мл, $r_{\text{ММА}}=1060$ Па)

Идентификация привитых образцов была проведена по ИК-спектрам взвеси порошков в вазелиновом масле и пленок, приготовленных горячим прессованием порошков ПЭ – привитой ПММА. В ИК-спектрах привитых образцов наряду с характеристическими полосами поглощения ПЭ-подложки ($720, 1480$ см $^{-1}$) наблюдали также характеристические полосы поглощения ПММА ($1150, 1260, 1730$ см $^{-1}$).

Приводимые в настоящей статье данные показывают возможности осуществления эффективной поверхностной модификации ПЭ путем прививки на него полимеров с использованием низкотемпературной плазмы газового разряда.

ЛИТЕРАТУРА

1. Морозов Ю. Л., Плотникова Л. И., Рафиков С. Р., Цетлин Б. Л. Исследование кинетических закономерностей радиационной привитой полимеризации из газовой фазы на минеральных порошках.— Высокомолек. соед. А, 1967, т. 9, № 8, с. 1627.
2. Цетлин Б. Л. Полимеризация из газовой фазы на вытянутых волокнах и пленках как метод прямого синтеза ориентированных полимерных структур.— Высокомолек. соед. А, 1968, т. 10, № 12, с. 2611.
3. Власов А. В., Малахова Л. И., Цетлин Б. Л., Шаблыгин М. В. О стереоспецифическом характере радиационной полимеризации акрилонитрила из газовой фазы на полиэтилен.— Высокомолек. соед. Б, 1969, т. 11, № 8, с. 557.
4. Bamford S. H., Ward I. C. The Effect of High-frequency Discharge on the Surface of Solids. I. The Production of Surface Radicals on Polymers.— Polymer, 1961, v. 2, p. 277.
5. Sakata I., Goring D. A. I. Corona-Induced Graft Polymerization of Ethyl Acrylate onto Cellulose Film.— J. Appl. Polymer Sci., 1976, v. 20, № 3, p. 573.
6. Василец В. И., Тихомиров Л. А., Пономарев А. Н. Исследование накопления стабильных продуктов при воздействии плазмы низкого давления на полиэтилен.— Химия высоких энергий, 1979, т. 13, № 2, с. 171; Исследование действия плазмы высокочастотного разряда на поверхность полиэтилена.— Химия высоких энергий, 1978, т. 12, № 5, с. 445.
7. Крицкая Д. А., Помогайло А. Д., Пономарев А. Н., Дьячковский Ф. С. Радиационная газофазная прививка как метод создания макромолекулярных носителей для комплексных катализаторов.— Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 5, с. 1107.
8. Могилевич М. М. Окислительная полимеризация в процессах пленкообразования. Л.: Химия, 1977, с. 60.