

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Rossmy G., Kollmeier H. J., Lidy W., Schator H., Wiemann M.* J. Cell. Plastics, 1977, v. 13, № 1, p. 26.
2. *Malcolm G. N., Rowlinson J. S.* Trans. Faraday Soc., 1957, v. 53, № 7, p. 924.
3. *Lakhanpal M. L., Chhina K. S., Sharma S. C.* Indian J. Chem., 1968, v. 6, № 9, p. 475.
4. *Тагер А. А., Адамова Л. В., Бессонов Ю. С., Кузнецов В. Н., Плюснина Т. А., Солдатов В. В., Цилиногкина М. В.* Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 9, с. 1991.
5. *Билимова Е. С., Гладковский Г. А., Голубев В. М., Медведь З. Н.* Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 10, с. 2240.
6. *Наберухин Ю. И., Рогов Е. А.* Успехи химии, 1971, т. 40, вып. 3, с. 369.
7. *Шахова Е. М., Петрюк Н. В., Meerzon C. I.* В кн.: Тр. по химии и хим. технология: Горький, 1974, вып. 1, с. 155.
8. *Тагер А. А., Адамова Л. В.* Успехи химии, 1980, т. 49, вып. 4, с. 618.
9. *Сименидо А. В., Медведь З. Н., Денисова Л. Л., Тараканов О. Г., Старикова Н. А.* Высокомолек. соед., А, 1979, т. 21, № 8, с. 1727.
10. *Bonner D. C. J.* Macromolcc. Sci. Rev. Macromolec. Chem., 1975, v. 13, № 2, p. 263.
11. *Слонимский Г. Л., Аскадский А. А., Китайгородский А. И.* Высокомолек. соед. А, 1970, т. 12, № 3, с. 494.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт синтетических смол

Поступила в редакцию  
9.VI.1981

УДК 541(64+15)

## ИЗМЕНЕНИЕ ГАЗОПРОНИЦАЕМОСТИ РАДИАЦИОННО-ПРИВИТЫХ ПЛЕНОК В РЕЗУЛЬТАТЕ ТЕРМООБРАБОТКИ

*Бурухин С. Б., Красногоров А. И., Сутягин В. А.*

Гетерогенные привитые сополимеры, получаемые методом радиационной прививочной полимеризации в режиме формирования барьерных слоев, обладают рядом особенностей, отличающих их от привитых сополимеров, получаемых методом постэффекта или прямым методом при малых мощностях дозы. В частности, такие сополимеры характеризуются пониженными значениями коэффициентов диффузии и проницаемости [1], что позволяет использовать их в качестве герметизирующих материалов. Однако вопрос о термоустойчивости и, в конечном итоге, работоспособности подобных гетерогенных систем в широких температурных пределах эксплуатации практически не исследован.

Данная работа посвящена изучению влияния термообработки на параметры массопереноса перспективных в практическом отношении пленок из полиимida (ПМ) и ПЭ, модифицированных прививкой полиакролеина (ПАЛ).

Прививку ПАЛ осуществляли облучением пленок в парах мономера ( $T=23^\circ$ ,  $p/p_s \sim 0,9$ ) ускоренными электронами с  $E=0,8 \cdot 10^{-13}$  Дж ( $I=0,5$  кВт/кг). Полимерными подложками служили промышленная ПЭ-пленка толщиной  $\sim 100$  мкм и ПМ-пленка толщиной  $\sim 45$  мкм.

Термообработку образцов проводили на воздухе.

Проницаемость кислорода изучали с помощью хроматографа ЛХМ-72. Коэффициенты диффузии рассчитывались по методу Дайнса [2].

Данные по механическим свойствам получены на приборе УМИВ-3 при скорости нагружения  $0,83 \cdot 10^{-4}$  м/с. Размеры образцов измеряли на вертикальном оптиметре ИКВ-3 и микроскопе МБИ-6.

Результаты по изменению веса образцов в процессе термообработки получены на дериватографе системы «Paulik – Paulik – Erdey» при скорости нагревания  $0,04$  град/с.

ИК-спектры регистрировали на спектрометре UR-20.

Микрофотографии поверхности образцов получены на растровом электронном микроскопе РЭМ-200.

На рис. 1, а приведены относительные изменения разрывной прочности  $\sigma/\sigma_{\text{исх}}$ , коэффициентов проницаемости  $P/P_{\text{исх}}$ , диффузии  $D/D_{\text{исх}}$  и растворимости  $S/S_{\text{исх}}$  кислорода при прогрессирующей термообработке ПЭ-пленки, модифицированной прививкой 9% ПАЛ, а на рис. 1, б — аналогичные данные для ПМ-пленки, модифицированной прививкой 6% ПАЛ.

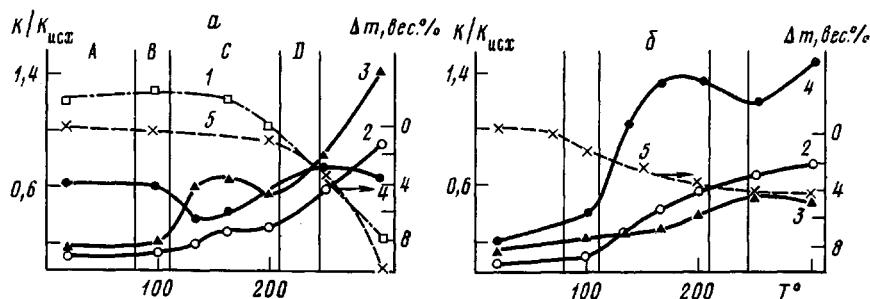
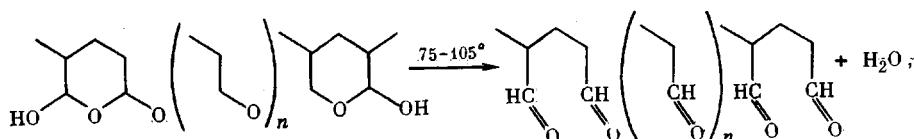
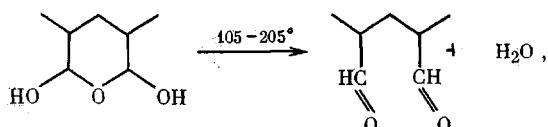


Рис. 1. Зависимости относительных изменений  $K/K_{\text{исх}}$  значений разрывной прочности (1), коэффициентов проницаемости (2), диффузии (3) и растворимости кислорода (4), а также потерь веса (5) от температуры термообработки ПЭ-пленки, модифицированной прививкой 9% ПАЛ (а), и ПМ-пленки, модифицированной прививкой 6% ПАЛ (б). а:  $\sigma_{\text{исх}}=13,3$  МПа,  $P_{\text{исх}}=11,5 \cdot 10^{-16}$  моль·м/m<sup>2</sup>·с·Па,  $D_{\text{исх}}=1,7 \cdot 10^{-11}$  м<sup>2</sup>/с,  $S_{\text{исх}}=6,8 \cdot 10^{-5}$  моль/m<sup>3</sup>·Па; б:  $P_{\text{исх}}=8,9 \cdot 10^{-17}$  моль·м/m<sup>2</sup>·с·Па,  $D_{\text{исх}}=3,6 \cdot 10^{-13}$  м<sup>2</sup>/с,  $S_{\text{исх}}=2,5 \cdot 10^{-4}$  моль/m<sup>3</sup>·Па

Зонам А, В, С, Д соответствуют преобладающие процессы в ПАЛ, наблюдавшиеся при нагревании [3]: А — удаление адсорбированной воды, В — дегидратация объединенных тетрагидропирановых циклов



С — дегидратация дигидрокситетрагидропирановых колец



Д — появление ненасыщенности.

Из микрона интерферометрии поперечных срезов следует, что привитой ПАЛ распределен в приповерхностной области ПЭ, образуя барьерный слой глубиной ~10 мкм. В барьерном слое возможно наличие мостиков из ПАЛ, спивающих макромолекулы ПЭ, привитых макромолекул, а также гомополимера. Однако поскольку процесс прививки протекает в диффузационной области, количество гомополимера из-за постоянного дефицита мономера должно быть невелико.

При нагревании до 100° все параметры системы остаются практически неизменными (рис. 1, а), а уменьшение веса не превышает 0,5%, хотя в этой области температур должно происходить удаление адсорбированной воды и начинаться разрушение структур типа объединенных тетрагидропирановых циклов.

В ИК-спектрах также не наблюдали каких-либо изменений. Эти факты позволяют предположить, что длина привитых макромолекул и спивающих мостиков сравнительно невелика, поскольку известно [4], что при недостаточной длине акролеиновых последовательностей тетрагидропира-

новые циклы образуются в ограниченном количестве или не образуются вовсе.

Это предположение также согласуется с рассмотрением полимеризации при высокой концентрации центров иницирования, которая обеспечивается использованием большой мощности дозы и высоким выходом радикалов в ПЭ [5].

При температурах выше 100° начинаются процессы дегидратации дигидрокситетрагидропирановых колец, что подтверждается изменениями в ИК-спектрах (рис. 2), в которых возрастает интенсивность полосы

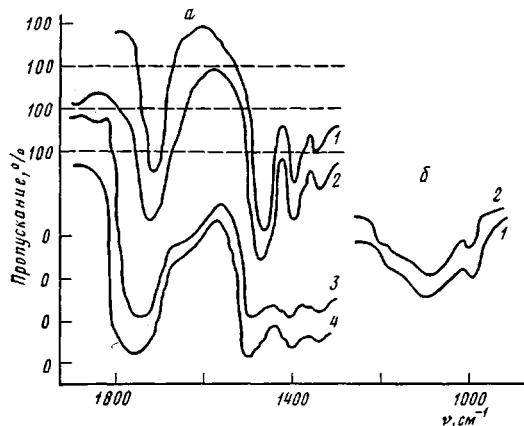


Рис. 2. ИК-спектры ПЭ-пленки, модифицированной прививкой 7% ПАЛ.  
а: исходная пленка (1); пленка после термообработки при 100 (2), 200 (3), 300° (4); б: исходная пленка (1); пленка после термообработки при 110° (2)

1715–1720 см<sup>-1</sup>, соответствующей колебаниям карбонильных групп, и уменьшается интенсивность ряда полос в области 1020–1150 см<sup>-1</sup>, соответствующих наложению различных колебаний полуацетальноэфирных группировок типа (С—О—С).

Раскрытие колец должно приводить к увеличению термодинамической гибкости привитых цепей и спивающих мостиков за счет дециклизации и за счет разрушения внутримолекулярных водородных связей. При этом частично восстанавливается и подвижность макромолекул полимера-матрицы, что приводит к возрастанию коэффициента диффузии. Кроме того, ускорение релаксационных процессов и уменьшение вязкости полимера-матрицы способствует переходу привитых макромолекул к более свернутой конформации, что можно рассматривать как начало микrorасслоения, также способствующего диффузионному массопереносу. С другой стороны, в свернутой конформации возрастает доля взаимодействующих между собой адсорбционных центров, которые тем самым частично исключаются или ослабляются, в результате чего уменьшается растворимость кислорода. С дальнейшим повышением температуры термообработки (>130°) растворимость кислорода вновь повышается вследствие раскрытия полуацетально-эфирных группировок в спивающих мостиках. Это приводит к увеличению содержания свободных карбонильных групп, которые являются более сильными адсорбционными центрами по сравнению с эфирными группировками колец.

Отсутствие тепловых эффектов на термограммах ДТА вплоть до 360° свидетельствует о том, что окислительные процессы если и протекают, то в очень незначительной степени, в отличие от облученного ПЭ, на котором отчетливо проявляется экзотермический пик при 195°, обусловленный окислением.

В области температур 200° в привитом ПАЛ начинаются процессы отрыва боковых альдегидных групп и образование двойных (С=С) связей, о чем свидетельствует появление в ИК-спектре полосы в области 1620 см<sup>-1</sup> (рис. 2). Асимметричность и уширение полосы, соответствующей колебаниям (С=О), обусловлены наложением поглощения карбонильных групп различного вида: свободных альдегидных групп, карбоксильных групп слож-

ных эфиров и лактонов. Последние могут образовываться в ПАЛ в результате внутримолекулярной реакции типа Капницаро [6].

Возрастание интенсивности полос поглощения при  $1305$  и  $1370\text{ см}^{-1}$ , относимых к крутильным и веерным колебаниям групп  $\text{CH}_2$  в аморфной части ПЭ, свидетельствует об увеличении аморфизации полимера-матрицы, что также облегчает массоперенос.

Дальнейшее повышение температуры термообработки ( $>200^\circ$ ) приводит к тому, что спивающие мостики из ПАЛ, на которых, видимо, локализованы напряжения, возникающие при прививке, начинают разрушаться, причем в области гетерогенного сегмента может происходить и разрыв

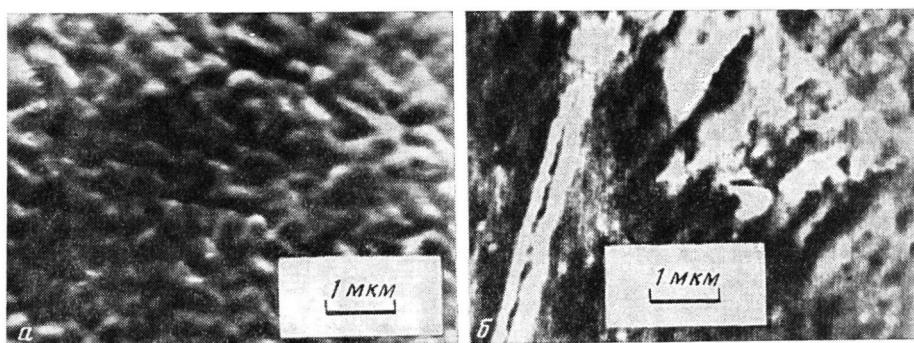


Рис. 3. Микрофотографии поверхности исходной (а) и термообработанной при  $300^\circ$  (б) модифицированной 9% ПАЛ ПЭ-пленки

макромолекул полимера-матрицы. Эти нарушения наряду с продолжающимся микрорасслоением приводят к появлению макродефектов, отчетливо наблюдаемых на микрофотографиях поверхности, полученных с помощью растрового электронного микроскопа (рис. 3).

Естественно, что наличие макродефектов приводит к резкому возрастанию параметров массопереноса и катастрофическому падению прочности (рис. 1).

Термическое поведение образцов пленок из ПМ, модифицированных прививкой ПАЛ при тех же условиях, значительно отличается от поведения рассмотренной выше системы ПЭ – ПАЛ. Основное возрастание параметров массопереноса для ПМ – ПАЛ происходит при более низких температурах, чем для системы ПЭ – ПАЛ (рис. 1, б). Необходимо отметить, что если в привитом сополимере ПЭ – ПАЛ образуется барьерный слой, расположенный в приповерхностной области, то на ПМ имеет место практически только поверхностная прививка. Этому способствует то обстоятельство, что прививка осуществляется на матрицу, находящуюся в стеклообразном состоянии (температура стеклования полимида  $385^\circ$ ), коэффициент диффузии мономера в которую много меньше, чем в высокоэластической ПЭ, и в какой-то мере аналогична прививке на минеральные подложки. Учитывая относительно малый выход радикалов в ПМ ( $\sim 0,3$ ) и поверхностный характер прививки, можно предположить, что в этом случае ПАЛ будет иметь более высокую ММ, чем ПАЛ, привитый на ПЭ, когда процесс полимеризации протекает в диффузионной области при высокой концентрации центров инициирования.

Скорее всего различный характер распределения и химической структуры привитого полимера и является причиной различного поведения этих систем в процессе термообработки.

Следует ожидать, что для полимера, сформированного на поверхности ПМ-пленки, образование структур типа объединенных тетрагидропирановых циклов более вероятно, чем для полимера, полимеризация которо-

го протекает в объеме ПЭ из-за отсутствия стерических препятствий и из-за большого молекулярного веса.

Действительно, в процессе термообработки реакции дегидратации для сополимера ПМ – ПАЛ протекают более интенсивно, чем для ПЭ – ПАЛ, о чём свидетельствует кривая убыли веса образца. Выделение летучих продуктов из ПМ при нагревании вплоть до 370° ничтожно мало [7].

Реакции дегидратации приводят к увеличению количества свободных альдегидных групп, что в свою очередь ведёт к росту величины растворимости, коэффициента диффузии из-за увеличения подвижности децерализованных макромолекул привитого полиакролеина, а в конечном счёте и проницаемости.

Максимум на кривой растворимости в области температур 200° объясняется протеканием реакций отрыва боковых альдегидных групп и образованием двойных связей в привитом сополимере, которые при дальнейшем нагревании подвергаются окислению. В результате окисления возможна также и деструкция привитого полимера.

Следует отметить, что в отличие от системы ПЭ – ПАЛ основное влияние на параметры массопереноса в системе ПМ – ПАЛ оказывают химические изменения привитого слоя. Когда привитой полимер распределен в некотором объеме полимера-матрицы, вопрос о совместимости полимеров стоит очень остро, в то время как в системе ПМ – ПАЛ все изменения, приводящие к физико-химическим превращениям в слое, являющимся основным диффузионным сопротивлением, протекают в среде одного полимера. Это подтверждает резкий рост растворимости кислорода в ПМ – ПАЛ, свидетельствующий о химических изменениях системы, и слабое монотонное изменение коэффициента диффузии, отвечающего за структурные изменения, в отличие от резкого роста коэффициента диффузии для системы ПЭ – ПАЛ.

Таким образом с увеличением температуры термообработки привитых сополимеров коэффициенты диффузии и проницаемости возрастают и приближаются к значениям, соответствующим немодифицированным пленкам. Это возрастание обусловлено химическими и структурно-физическими изменениями, причем для сополимера ПЭ – ПАЛ основными являются структурные превращения в барьерном слое, тогда как для ПМ – ПАЛ химические изменения в привитом слое ПАЛ.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Бабкин И. Ю., Гордеев Ю. М., Красногоров А. И., Ковалев Б. А. В кн.: Радиационно-химическая модификация полимерных материалов. Варшава: Ин-т ядерных исследований, 1977, т. 2, с. 633.
2. Рейтлингер С. А. Проницаемость полимерных материалов. М.: Химия, 1974, с. 256.
3. Hunter L., Forbes J. W. J. Polymer Sci. A, 1965, v. 3, № 10, p. 3471.
4. Полимеризация виниловых мономеров / Под ред. Хэма Д. М.: Химия, 1973, с. 179.
5. Кирюхин В. П., Милинчук В. К. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 4, с. 816.
6. Анненкова В. З., Анненкова В. М., Антоник Л. М. Ж. прикл. спектроскопии, 1973, т. 19, № 1, с. 155.
7. Справочник по пластическим массам / Под ред. Гарбара М. И., Катаева В. М., Акутина М. С. М.: Химия, 1969, т. 2, с. 319.

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

Поступила в редакцию  
12.VI.1981