

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XXV

1983

№ 12

УДК 541(15+64)

## СЕНСИБИЛИЗАЦИЯ РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКОГО СПИВАНИЯ ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА N, N'-*м*-ФЕНИЛЕНДИМАЛЬИМИДОМ

*Виноградова Т. Б., Пукшанский М. Д., Хайкин С. Я.,  
Мигунова И. И., Иванов В. С.*

Изучено сенсибилизирующее действие N,N'-*м*-фениллендимальимида на процесс радиационно-химического спивания ПВДФ. Сенсибилизирующее действие N,N'-*м*-фениллендимальимида может быть объяснено взаимодействием винилевых групп димиды с ПВДФ с образованием поперечных связей. В присутствии N,N'-*м*-фениллендимальимида отношение радиационно-химических выходов деструкции и спивания уменьшается вследствие возрастания радиационно-химического выхода спивания.

ПВДФ под воздействием ионизирующих излучений в отличие от ПТФЭ преимущественно спивается [1], что приводит к улучшению ряда его физико-механических и теплофизических свойств [2]. Однако при облучении ПВДФ наряду с возникновением поперечных связей протекают также процессы деструкции, и выход реакции радиационно-химического спивания ПВДФ невелик [3, 4]. Эффективность спивания полимера может быть существенно увеличена введением в полимер добавок — сенсибилизаторов [5], в качестве которых применяютmono- и полифункциональные непредельные соединения [6—9].

Цель настоящей работы — исследование особенностей радиационно-химического спивания ПВДФ в присутствии одного из наиболее эффективных сенсибилизаторов — N,N'-*м*-фениллендимальимида (ФДМИ) [6].

Исследовали образцы ПВДФ марки Ф-2М с  $M_w = 178\ 000$  и 95 500. Добавкой служил ФДМИ (т. пл. 201,5°). Для выяснения некоторых аспектов механизма радиационно-химического спивания ПВДФ в присутствии ФДМИ использовали его насыщенный аналог — N,N'-*м*-фениллендисукцинимид (ФДСИ) с т. пл. 205°, синтезированный по методике работы [10].

Смешение полимера и добавок осуществляли вальцеванием при 190—200° в течение 15 мин. Из приготовленных смесей прессовали пленки толщиной  $200 \pm 50$  мкм и таблетки диаметром 15 мм и высотой 7 мм при 200° и удельном давлении 20 МПа. Время выдержки под давлением составляло 2—3 мин на 1 мм толщины.

Образцы подвергали радиационной обработке  $\gamma$ -излучением на изотопной ( $^{60}\text{Co}$ ) установке в среде аргона при комнатной температуре. Мощность дозы излучения составляла 2,40 Вт/кг. Об эффективности спивания судили по изменению содержания гель-фракции, весового коэффициента набухания гель-фракции, а также по результатам термомеханических испытаний спищих образцов.

Содержание гель-фракции определяли экстрагированием из облученных образцов растворимой в ДМСО части полимера при 75° в течение 20 ч в присутствии антиоксиданта ди-*β*-нафтил-*n*-фенилениамина [11].

Индекс спивания рассчитывали по формуле Чарлзби [12].

Радиационно-химические выходы спивания  $G_c$  и деструкции  $G_d$ , характеризующие число актов спивания и деструкции, приходящихся на 100 эВ поглощенной энергии, рассчитывали по уравнению Чарлзби — Пинера [13].

Отношение  $G_d/G_c$  находили экстраполяцией зависимостей  $s + \sqrt{s}$  от обратной величины поглощенной дозы  $1/D$ , а также рассчитывали по методу наименьших квадратов с использованием значений золь-фракции в диапазоне доз 100—2000 кГр.

Сенсибилизирующее действие ФДМИ  $\Delta\gamma/\gamma_1$  оценивали по разности  $\Delta\gamma$  индексов спивания сенсибилизированного  $\gamma_2$  и исходного  $\gamma_1$ , отнесенных к величине индекса спивания  $\gamma_1$ . Весовой коэффициент набухания определяли после выдержки предварительно высущенной до постоянного веса гель-фракции в ДМСО при 75° в течение 6 ч.

Термомеханические кривые получали на приборе Журкова [14] при нагрузке

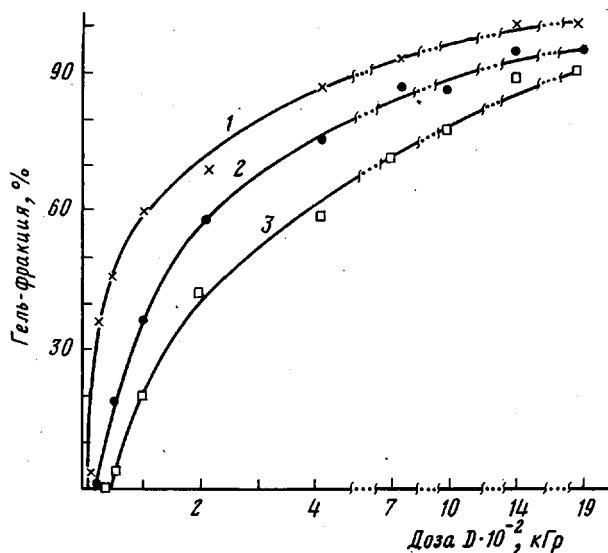


Рис. 1. Зависимость содержания гель-фракции в ПВДФ ( $M_n=95\ 500$ ) от поглощенной дозы излучения: 1 – ПВДФ+  
+2 вес.% ФДМИ; 2 – ПВДФ; 3 – ПВДФ+2 вес.% ФДСИ

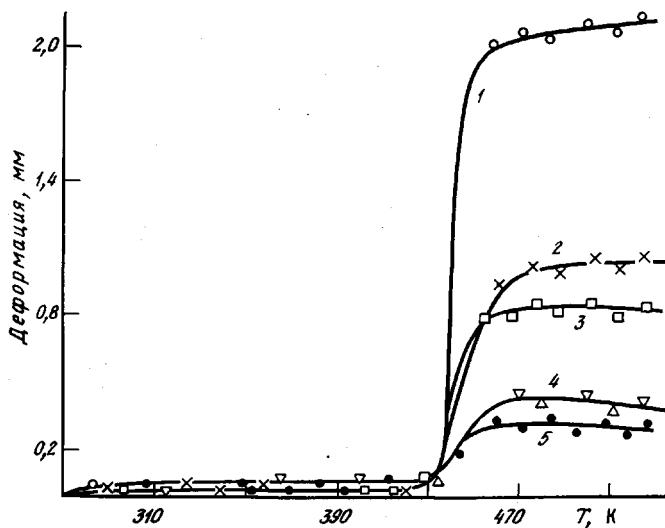


Рис. 2. Термомеханические кривые сплошного ПВДФ ( $M_n=178\ 000$ ) без сенсибилизатора (1, 3, 4) и в присутствии 2 вес.% ФДМИ (2, 5). Доза облучения 100 (1, 2), 200 (3, 5) и 400 кГр (4)

5 Н, диаметре шарика 6 мм и скорости подъема температуры 2 град/мин. Испытаниям подвергали образцы в виде таблеток.

ИК-спектры пленочных образцов снимали на двухлучевом спектрофотометре «Хильгер-Н-800».

Количество ФДМИ и ФДСИ, прореагировавших в процессе радиационно-химического спшивания, определяли по изменению интенсивности полосы поглощения валентных колебаний карбонильных групп ( $1720\ cm^{-1}$ ) в имидном цикле после экстракции из пленочных образцов растворимых в ДМСО димида при  $75^\circ$  в течение заданного времени. Этот показатель контролировали также по изменению полосы поглощения валентных колебаний виниловых групп ( $1600\ cm^{-1}$ ) имидного цикла.

Введение ФДМИ существенно увеличивает эффективность радиационно-химического спшивания ПВДФ. Так, для достижения 60% геля в полимере, содержащем сенсибилизатор, требуется в  $\sim 2,5$  раза меньшая поглощенная доза излучения (рис. 1, кривая 1), чем для исходного ПВДФ (кривая 2). Сенсибилизирующее действие ФДМИ проявляется в умень-

Таблица 1

Доза гелеобразования  $D_g$ , радиационно-химические выходы сшивания и деструкции ПВДФ \*

Добавка	Содержание добавки вес. %	$D_g$ , кГр	$G_c$	$G_d$	$G_d/G_c$	Относительные значения	
						$G_c$	$G_d/G_c$
ФДМИ	—	16	0,53	0,26	0,50	1,00	1,00
ФДСИ	2,0	5	0,67	0,25	0,38	1,26	0,76
	2,0	41	0,39	0,27	0,70	0,74	1,40

\* Для исходного ПВДФ  $\bar{M}_v = 95\ 500$ .

Таблица 2

Зависимость содержания гель-фракции и коэффициента набухания ПВДФ \* от концентрации ФДМИ и поглощенной дозы

ФДМА, вес. %	Гель-фракция, %				Весовой коэффициент набухания гель-фракции, отн. ед.				$\gamma$				$\Delta\gamma/\gamma_1$			
	при поглощенной дозе, кГр															
	50	100	200	400	50	100	200	50	100	200	50	100	200	50	100	200
0	46,4	64,2	79,0	83,3	17,4	15,9	8,4	0,78	1,04	1,38	0	0	0	0	0	0
0,5	61,1	75,3	83,6	—	16,5	10,4	6,6	0,97	1,33	1,65	0,19	0,22	0,16	—	—	—
2,0	68,9	85,6	91,3	89,7	11,0	6,6	4,5	1,12	1,85	2,50	0,30	0,47	0,45	—	—	—
3,5	68,8	85,3	—	—	—	—	—	1,12	1,88	—	0,29	0,45	—	—	—	—
5,0	64,5	82,1	—	—	—	—	—	1,06	1,80	—	0,25	0,42	—	—	—	—

\* Для исходного ПВДФ  $\bar{M}_v = 178\ 000$ .

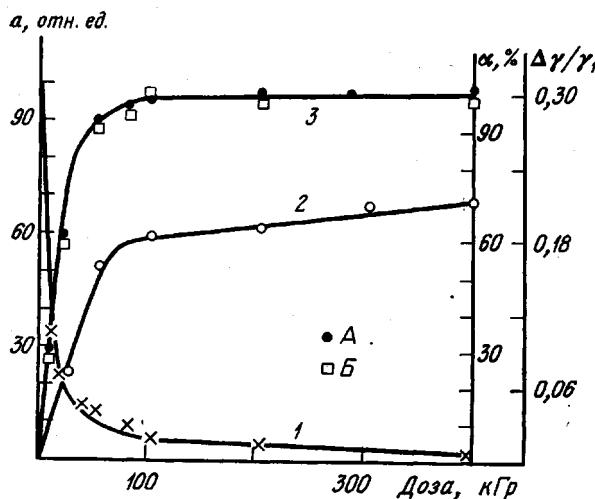


Рис. 3. Изменение содержания  $\alpha$  ненасыщенных групп ФДМИ (1), величины отношения  $\Delta\gamma/\gamma_1$  (2) и доли прореагированного ФДМИ  $\alpha$  (3) по изменению интенсивности полосы поглощения винилевых групп имидного цикла (A) и карбонильных групп ФДМИ (B) от поглощенной дозы излучения (ПВДФ с  $M_w=95\ 000$ , содержание ФДМИ 2 вес. %)

шении дозы гелеобразования  $D_g$  (табл. 1), а также подтверждается данными изменения коэффициента набухания спитого ПВДФ с добавкой дииимида (табл. 2) и результатами термомеханических испытаний облученных образцов (рис. 2). Как видно из рис. 2, деформация ПВДФ, содержащего 2 вес. % ФДМИ и облученного до дозы 200 кГр, при температурах выше температуры плавления ПВДФ, меньше деформации исходного полимера, облученного до 400 кГр.

С увеличением концентрации ФДМИ способность к радиационному спшиванию ПВДФ возрастает, достигая максимума при содержании сенсибилизатора 2,0–3,5 вес. % (табл. 2).

Сшивание ПВДФ в присутствии ФДМИ осуществляется, вероятно, с участием двойной углерод-углеродной связи имидного цикла, что подтверждается ИК-спектроскопическими исследованиями (рис. 3). Данные, приведенные на рис. 3, показывают, что винилевые группы ФДМИ исчезают с увеличением поглощенной дозы. При этом доля ФДМИ, вступившего в реакцию с ПВДФ, увеличивается. Так, после экстракции в ДМСО в течение 10 ч пленок ПВДФ с добавкой 2 вес. % ФДМИ, облученных до 25 кГр, ~40% ФДМИ переходит в раствор. Экстракция в аналогичных условиях образцов, облученных до 50 кГр, приводит к вымыканию ~8% ФДМИ, в то время как из необлученной пленки сенсибилизатор экстрагируется практически полностью за 30 с.

Из данных рис. 3 следует, что зависимость сенсибилизирующего действия ( $\Delta\gamma/\gamma_1$ ) от поглощенной дозы коррелирует с увеличением доли прореагированного ФДМИ. Эти результаты позволяют предположить, что основная часть сенсибилизатора расходуется на образование поперечных связей. Доля реакций взаимодействия ФДМИ с атомарным водородом или фтором с образованием предельных производных ФДМИ, не связанных с макромолекулами полимера, по-видимому, невелика. Однако не следует полностью исключать также и возможность гомополимеризации дииимида с образованием нерастворимого спитого поли-ФДМИ поскольку, как показывает расчет, на 1 г/моль ПВДФ с  $M_w=95\ 500$  приходится ~7,5 г-моль ФДМИ ( $M=268$ ). С другой стороны, в присутствии ФДМИ (2 вес. %)  $G_c$  увеличивается в 1,26 раза (табл. 1), по сравнению с ПВДФ без добавки.

Предположение о взаимодействии ФДМИ с ПВДФ согласуется с результатами экспериментов с модельным соединением ФДСИ – насыщенным аналогом ФДМИ. Так, независимо от степени спшивания ПВДФ, содержащего 2 вес. % ФДСИ, добавка полностью переходит в раствор после

десятичасовой экстракции облученных пленок в ДМСО. Следовательно, ФДСИ не взаимодействует с макромолекулами ПВДФ. Кроме того, из данных рис. 1 (кривая 3) следует, что ФДСИ уменьшает эффективность радиационно-химического спшивания ПВДФ. По-видимому, уменьшение эффективности радиационно-химического спшивания ПВДФ с добавкой ФДСИ (табл. 1) связано с тем, что при действии ионизирующего излучения на добавку происходит отрыв атома водорода сукцинимидного цикла с образованием неактивного радикала, не способного участвовать в процессе спшивания.

Таким образом, сенсибилизирующее действие ФДМИ можно объяснить взаимодействием виниленовых групп диимида с ПВДФ с образованием поперечных связей.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Yoshida T., Florin R. E., Wall L. A. J. Polymer Sci. A, 1965, v. 3, № 5, p. 1685.
2. Флорин Р. В кн.: Фторполимеры. М.: Мир, 1975, с. 294.
3. Makiuichi K., Seguchi T., Suwa T., Abe T., Tamura N., Takehisa M. Nippon Kagaku Kaishi, 1973, № 8, p. 1574.
4. Makiuichi K., Asano M., Abe T. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1976, v. 14, № 3, p. 617.
5. Дакин В. И., Егорова З. С., Карпов В. Л. Пласт. массы, 1977, № 5, с. 54.
6. Пат. 3580829 (США), 1973—Опубл. в РЖХим, 1972, 7C412.
7. Makiuichi K., Yoshiii F., Abe T. Nippon Kagaku Kaishi, 1975, № 10, p. 1828.
8. Makiuichi K., Asano M., Hayakawa N., Seguchi T., Araki K. Nippon Kagaku Kaishi, 1975, № 11, p. 1990.
9. Makiuichi K., Asano M., Araki K. Kobunshi Ronbunshi, 1977, v. 34, № 7, p. 515.
10. Мигунова И. И., Комкова С. П., Кондакова Т. Н., Иванов В. С. Ж. орган. химии, 1981, т. 17, № 6, с. 1209.
11. Пукшанский М. Д., Клейнер И. А., Сирота А. Г. Пласт. массы, 1978, № 7, с. 67.
12. Чарлзби А. Ядерные излучения и полимеры. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. 522 с.
13. Charlesby A., Pinner S. H. Proc. Roy. Soc. A, 1959, v. 249, № 1258, p. 367.
14. Соголова Т. И., Слонимский Г. Л. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1961, т. 6, № 4 с. 389.

Охтинское научно-производственное  
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию  
26.IV.1982

Ленинградский государственный  
университет им. А. А. Жданова

#### SENSITIZATION OF RADIATION-CHEMICAL CROSSLINKING OF POLYVINYLIDENE FLUORIDE BY N,N'-*m*-PHENYLENE DIMALIMIDE

*Vinogradova T. E., Pukshanskii M. D., Khatkin S. Ya.,  
Migunova I. I., Ivanov V. S.*

#### Summary

The sensitizing action of N,N'-*m*-phenylene dimalimide on the process of radiation-chemical crosslinking of PVDF has been studied. This action can be explained by the interaction of vinylene groups of diimide with PVDF with the formation of cross bonds. In the presence of N,N'-*m*-phenylene dimalimide the ratio of radiation-chemical yields of degradation and crosslinking is decreased as a result of increasing of crosslinking yield.