

УДК 541(64+15):547.391.1

**РАДИАЦИОННАЯ ЖИДКОФАЗНАЯ ПРИВИВКА АКРИЛОВОЙ  
КИСЛОТЫ К ПЛЕНКАМ ПОЛИЭТИЛЕНА**

*Поликарпов А. П., Осипенко И. Ф., Круль Л. П.*

Исследована жидкофазная прививка акриловой кислоты к пленкам полиэтилена, инициируемая  $\gamma$ -излучением  $^{60}\text{Co}$ . Установлена возможность регулирования характера распределения привитого полимера по сечению пленок, а также деформационно-прочностных и термомеханических свойств привитых пленок за счет изменения концентрации мономера в реакционной смеси.

Известно, что путем привитой сополимеризации ПЭ с карбоксилсодержащими мономерами могут быть получены катионообменные пленки, сочетающие высокую прочность и эластичность ПЭ с ионообменными свойствами соответствующей полимерной кислоты [1, 2]. Величина статической ионообменной емкости — важнейшая характеристика ионообменника — увеличивается с ростом числа карбоксильных групп в сополимере, которое пропорционально содержанию привитого полимера. Однако обычно при увеличении содержания привитого полимера наблюдается ухудшение деформационно-прочностных свойств материала, в частности увеличение его хрупкости [3], что затрудняет получение достаточно прочных и эластичных пленок с высокой ионообменной емкостью.

Установлено, что деформационно-прочностные и термомеханические свойства пленок на основе привитых сополимеров ПЭ с акриловой кислотой (АК), полученных радиационным жидкофазным методом, при одном и том же содержании привитой полиакриловой кислоты (ПАК) могут существенно различаться в зависимости от условий прививки, в частности от концентраций мономера в растворе. С целью поиска оптимальных условий синтеза, обеспечивающих получение прочных и эластичных пленок с высокими значениями ионообменной емкости, а также выяснения причин указанного различия в настоящей работе исследовано влияние условий радиационной жидкофазной прививки АК к пленкам ПЭ (концентрации мономера, мощности дозы излучения, толщины пленок) на кинетику процесса, характер распределения привитой ПАК по сечению пленок, а также на деформационно-прочностные и термомеханические свойства привитых пленок.

Опыты проводили с пленками толщиной  $90 \pm 5$  и  $250 \pm 20$  мкм из ПЭ низкой плотности марки А (базовая марка 10812-020) с  $M=2 \cdot 10^4$ , полученными экструзией расплава. Мономер (АК) и растворитель (толуол) очищали перегонкой, их физико-химические показатели соответствовали справочным данным. Использовали метод прямого облучения  $\gamma$ -лучами  $^{60}\text{Co}$  пленок ПЭ, погруженных в растворы АК в толуоле различной концентрации. Прививку проводили при комнатной температуре в ампулах, продутых азотом. Мощность дозы излучения составляла 50, 105 и 156 рад/с. Отмытку от гомополимера проводили горячей водой в аппарате Сокслета. Содержание привитой ПАК выражали в процентах от массы исходного ПЭ ( $\Delta P$ ). Детали методики прививки описаны в работах [4-6].

Сорбционно-диффузионные свойства исходных и привитых пленок определяли по описанной ранее методике [7]. При расчете концентрации АК в пленке ПЭ в начальный момент прививки со предполагали, что для непривитых пленок весовая концентрация АК в растворе, сорбированном пленкой, совпадает с концентрацией мономера во внешнем растворе и что сорбированная АК распределена равномерно по сечению пленки.

Характер распределения привитой ПАК по сечению пленок определяли путем изучения под микроскопом РНМК-05 их поперечных срезов, окрашенных родами-

ном С. Пленки окрашивали, выдерживая их в 0,01%-ном водном растворе родамина С в течение 4 ч при 70° с последующей отмыкой водой при той же температуре.

Анализ кинетических кривых накопления привитой ПАК проводили с использованием уравнений диффузионной кинетики [8].

Деформационно-прочностные свойства пленок определяли на приборе УМИВ-3 при комнатной температуре (длина образца между зажимами 10 мм, скорость растяжения 5 мм/мин). Термомеханические кривые получены на приборе УИП-70 при нагревании образцов от 20 до 400° в воздушной среде (скорость нагревания 5 град/мин, давление на образец 5,9 МПа).

Фактором, который обычно осложняет анализ результатов радиационной жидкофазной прививки АК к пленкам ПЭ, является высокая скорость радиационной полимеризации жидкой АК. Так, АК даже в виде 15%-ного раствора в толуоле полимеризуется при облучении со скоростью, в 60 раз

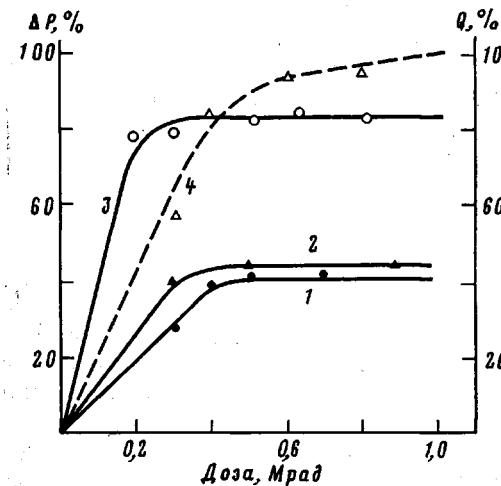


Рис. 1

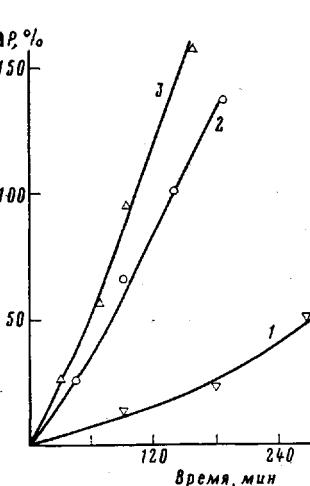


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость количества привитой ПАК в пленках ПЭ (1–3) и конверсии АК (4) от дозы. Мощность дозы 156 рад/с, концентрация АК 15 (1, 4), 30 (3) и 70% (2), толщина пленок 90 (1, 3) и 250 мкм (2)

Рис. 2. Зависимость количества привитой ПАК в ПЭ от продолжительности прививочной полимеризации. Мощность дозы 50 (1), 105 (2), 156 рад/с (3)

превышающей скорость полимеризации жидкого стирола. Это приводит к быстрому исчерпанию мономера и резкому снижению скорости прививки уже при дозах 0,3–0,4 Мрад (рис. 1), а также к разогреванию реакционной массы, что затрудняет получение данных по кинетике радиационной жидкофазной прививки АК к пленкам ПЭ. Можно отметить лишь, что начальная скорость прививки возрастает при увеличении концентрации мономера в растворе, а прививка на пленки толщиной 250 мкм протекает медленнее, чем на пленки толщиной 90 мкм.

Как показали предварительные опыты [6], условия изотермичности процесса и постоянства концентрации мономера в зоне реакции с достаточной степенью точности соблюдаются при проведении прививки в 15%-ном растворе АК в толуоле путем прерывистого облучения системы дозами по 0,3 Мрад с заменой облученного раствора мономера на свежий. Кинетические кривые накопления привитой ПАК в этих условиях (рис. 2) отражают тенденцию процесса к самоускорению. Начальная скорость прививки оказывается пропорциональной мощности дозы излучения в степени 0,5.

При анализе кинетических данных, приведенных на рис. 2, необходимо принимать во внимание изменение сорбционно-диффузионных характеристик пленок по мере накопления привитой ПАК [7]. Как видно из табл. 1, зависимость величины равновесной сорбции 15%-ного раствора АК в толуоле образцами пленок от содержания привитой ПАК в них экстремальна, при этом максимальная сорбция достигается при  $\Delta P=32,3\%$ .

Таблица 1

Зависимость величин равновесной сорбции  $\Delta M$  и коэффициентов диффузии  $D$  от состава сорбата и сорбента

Состав сорбата, вес. доля		$\Delta P^*, \%$	$\Delta M_s, \%$	$\Delta M_p^{**}, \%$	$D \cdot 10^4, \text{см}^2/\text{с}$
АК	толуол				
1,0	0	0	4,0	—	1,7
1,0	0	32,3	14,6	—	0,03
1,0	0	71,3	26,9	—	0,02
1,0	0	125,1	8,2	—	0,03
0	1,0	0	11,0	—	8,1
0	1,0	32,3	5,5	—	2,7
0	1,0	71,3	4,2	—	1,4
0	1,0	125,1	3,3	—	0,6
0,15	0,85	0	10,0	10,0	7,2
0,15	0,85	32,3	17,2	6,9	1,5
0,15	0,85	71,3	15,2	7,6	0,9
0,15	0,85	125,1	11,9	4,0	0,1
0,3	0,7	0	9,1	8,9	6,2
0,5	0,5	0	7,6	7,5	5,1
0,7	0,3	0	6,2	6,1	3,8

\* Образцы с различными  $\Delta P$  соответствуют точкам на кинетической кривой 1 рис. 2.

\*\* Рассчитано по уравнению (3).

Экспериментально измеренные величины равновесной сорбции 15%-ного раствора АК в толуоле  $\Delta M_s$  для привитых пленок оказываются значительно больше величин  $\Delta M_p$ , рассчитанных по уравнению аддитивности

$$\Delta M_p = x\Delta M_{AK} + (1-x)\Delta M_t, \quad (1)$$

где  $\Delta M_{AK}$  и  $\Delta M_t$  — величины равновесной сорбции чистых АК и толуола,  $x$  — весовая доля АК в растворе.

Для непривитых пленок величины  $\Delta M_s$  и  $\Delta M_p$ , полученные для 15, 30, 50 и 70%-ных растворов АК в толуоле, совпадают. Это подтверждает сделанное ранее предположение о том, что концентрация АК в толуоле во внешнем растворе и сорбционном слое в пленке одинаковы.

Отклонение величин  $\Delta M_s$  и  $\Delta M_p$  для привитых пленок может быть объяснено только тем, что присутствие толуола способствует возрастанию сорбции АК. Действительно, с увеличением содержания привитой ПАК сорбция самого толуола снижается, а сорбция АК в целом возрастает (табл. 1). По-видимому, толуол, являющийся хорошим растворителем для ПЭ, вызывает увеличение проницаемости полимера по отношению к АК.

Коэффициенты диффузии 15%-ного раствора АК в толуоле близки к коэффициентам диффузии чистого толуола и незначительно изменяются при увеличении содержания привитой ПАК, тогда как коэффициенты диффузии чистой АК в привитых пленках на порядок ниже по сравнению с непривитой пленкой. Подобная зависимость отмечалась и при диффузии АК в привитые пленки из газовой фазы [9]. Таким образом, присутствие толуола в реакционной смеси повышает проницаемость привитых пленок по отношению к АК, что находит отражение в увеличении коэффициентов диффузии и величин равновесной сорбции АК. По-видимому, самоускорение, наблюдаемое при прививке в 15%-ном растворе АК в толуоле, связано с возрастанием концентрации сорбированной АК по мере накопления привитой ПАК.

Изменение сорбционно-диффузионных характеристик пленок по мере накопления привитой ПАК оказывается не только на макрокинетике процесса, но и на распределении ПАК по сечению пленки. В результате проведенного исследования удалось установить, что характер распределения зависит от концентрации АК в толуоле и толщины пленок. Уже при  $\Delta P=5,6\%$  для пленок толщиной 90 мкм, привитых в 15%-ном растворе АК в толуоле, наблюдается равномерное распределение ПАК по их сечению (рис. 3, a). В привитых пленках ПЭ толщиной 250 мкм с близкими

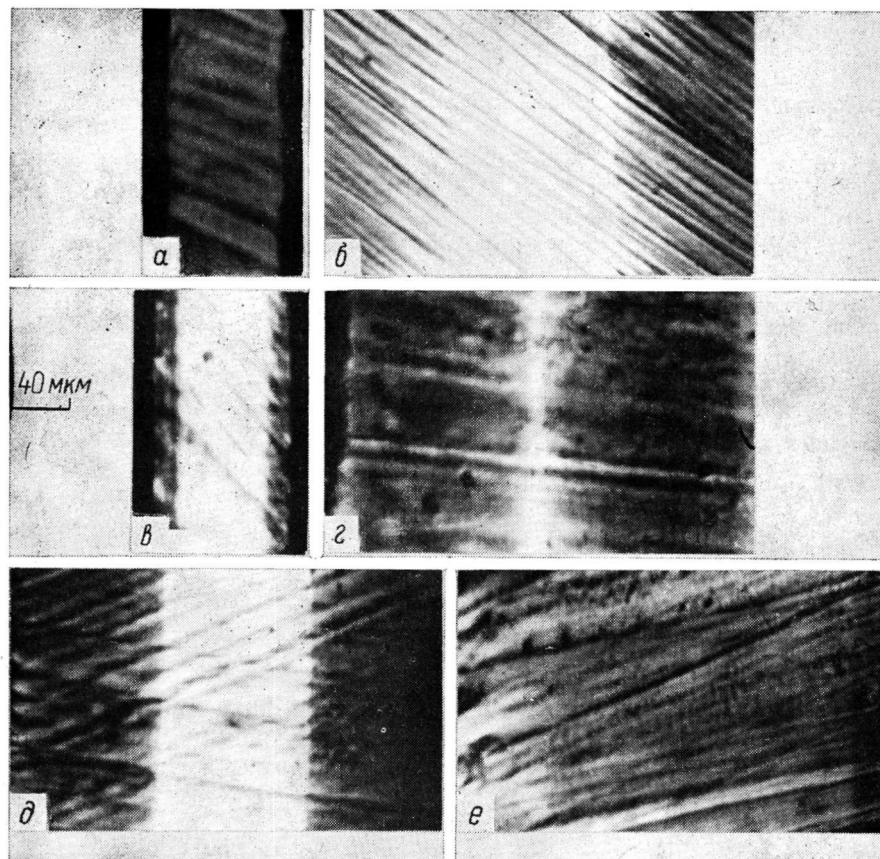


Рис. 3. Микрофотография окрашенных поперечных срезов привитых пленок, полученных прививкой АК из 15 (α, β, γ), 30 (ε), 50 (ε) и 70%-ных растворов (δ) в толуоле на пленки ПЭ толщиной 90 (α, ε) и 250 мкм (β, γ, δ, ε).  $\Delta P=5,6$  (α), 8,9 (δ), 7,4 (ε), 24,2 (γ), 20,9 (δ), 44,2% (ε)

$\Delta P$  толщина привитого слоя составляет 80 мкм (рис. 3, δ). Увеличение концентрации АК в толуоле до 30% приводит к тому, что даже в пленках толщиной 90 мкм привитая ПАК при малых  $\Delta P$  оказывается лишь в приповерхностных слоях пленки толщиной 20 мкм (рис. 3, γ). При увеличении  $\Delta P$  толщина непривитого слоя уменьшается (рис. 3, ε – ε).

Таким образом, увеличение концентрации АК в растворе приводит к тому, что на начальных стадиях прививки ПАК формируется не по всему сечению пленки, а только в приповерхностных слоях. Хотя в дальнейшем по мере накопления привитой ПАК процесс прививки захватывает всю толщину пленки, структура поверхностных слоев пленок, привитых из растворов АК различной концентрации, оказывается неодинаковой, что приводит к существенному различию в свойствах привитых пленок.

Так, пленки, привитые в 30%-ном растворе АК в толуоле, уже при  $\Delta P=60\%$  практически не способны деформироваться без разрушения, в то время как эластичность пленок, привитых в 15%-ном растворе АК в толуоле, характеризуется величиной относительного удлинения при разрыве, близкой к 200% даже при  $\Delta P$ , превышающем 100% (рис. 4). Пленки, привитые в 30%-ных растворах АК в толуоле, в отличие от пленок, привитых в 15%-ных растворах, характеризуются большей теплостойкостью (рис. 5). Различия, наблюдаемые в деформационно-прочностных и термомеханических свойствах пленок, привитых из растворов АК различной концентрации, можно объяснить более сильным межмолекулярным взаимодействием цепей ПАК, формирующими в приповерхностных слоях пленки при прививке из более концентрированных растворов мономера.

Необходимо отметить, что о характере распределения привитой ПАК по сечению пленки можно судить по толщине  $L$ -слоя, который рассчиты-

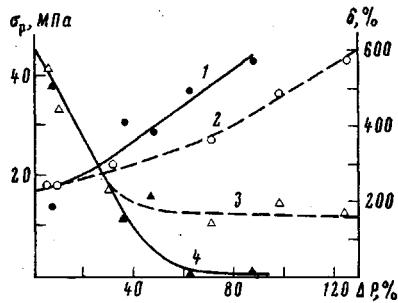


Рис. 4

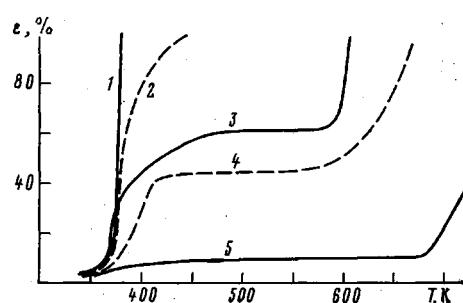


Рис. 5

Рис. 4. Зависимость разрывных напряжений (1, 2) и удлинений (3, 4) от количества привитой ПАК в пленках, полученных прививкой из 30 (1, 4) и 15%-ных растворов (2, 3)

Рис. 5. Термомеханические кривые анализа исходного ПЭ (1) и пленок привитых из 15 (2, 4) и 30%-ных растворов (3, 5) АК в толуоле.  $\Delta P=9,5$  (2), 7,4 (3), 98,2 (4), 91,8% (5)

вается по уравнениям диффузионной кинетики [8, 10]. Величина  $L$  определяется из соотношения

$$L = (DC_0/v_0)^{0.5}, \quad (2)$$

где  $D$  и  $C_0$  – коэффициент диффузии и равновесная сорбция АК пленкой ПЭ, а  $v_0$  – скорость прививки в слое произвольной толщины.

Сложность вычисления  $L$  заключается в том, что в эксперименте определяется средняя объемная скорость прививки  $v_n$ , а не  $v_0$ . В соответствии с данными работы [8], между величинами  $v_n$  и  $v_0$  существует соотношение

$$v_n = \beta v_0, \quad (3)$$

где  $\beta$  – характеристический параметр.

В свою очередь

$$\beta = \frac{\operatorname{th}(\alpha)}{\alpha}, \quad (4)$$

где  $\alpha$  – другой характеристический параметр.

В общем случае

$$\alpha = (v_0/C_0 D)^{0.5} \cdot l \cdot 0.5, \quad (5)$$

где  $l$  – толщина пленки.

Комбинация уравнений (3)–(5) приводит к уравнению

$$\alpha \operatorname{th}(\alpha) = K, \quad (6)$$

где  $K$  – функция  $v_n$ ,  $D$ ,  $C_0$  и  $l$ .

Решение уравнения (6) позволяет найти величину  $\alpha$ , а, следовательно, и величины  $v_0$  и  $L$ , не делая никаких предположений о механизме прививки. Однако решение уравнения (6) трудоемко, и поэтому обычно величину  $\alpha$  определяют, постулируя механизм процесса (обычно свободнорадикальный с би- или мономолекулярным обрывом) [8, 10]. Величины  $\alpha$  для би- и мономолекулярного обрыва рассчитываются по уравнениям (7) и (8) соответственно

$$\alpha = \left( \frac{k_p I^{0.5} G_n^{0.5}}{k_o^{0.5} \cdot D} \right)^{0.5} \cdot l \cdot 0.5 \quad (7)$$

$$\alpha = \left( \frac{k_p I G_n}{k_o \cdot D} \right)^{0.5} \cdot l \cdot 0.5, \quad (8)$$

где  $k_p$  и  $k_o$  – константы скорости роста и обрыва,  $I$  – мощность дозы,  $G_n$  – величина радиационно-химического выхода прививки.

Для системы ПЭ – АК механизм обрыва не ясен. Кроме того, не известны точные значения величин  $k_p$ ,  $k_o$  и  $G_n$  при наших условиях привив-

Таблица 2

**Диффузионно-кинетические характеристики процесса привитой полимеризации АК в пленках ПЭ**

$C_{\text{АК}}, \%$	$I, \text{ мкм}$	$I, \text{ рад/с}$	$v_0, \%/\text{ч}$	$v_0 \cdot 10^4, \text{ моль/л}\cdot\text{с}$	$c_0, \text{ моль/л}$	$D \cdot 10^8, \text{ см}^2/\text{с}$	$\alpha$	$L, \text{ мкм}$
15	90	50	8,5	3,0	0,19	7,2	0,66	68
15	90	105	38	13,4	0,19	7,2	1,41	32
15	90	156	54	19,0	0,19	7,2	1,68	27
15	250	156	54	19,0	0,17	6,8	5,06	27
30	90	156	376	132,4	0,34	6,2	3,56	13
30	260	156	376	132,4	0,34	6,2	10,29	13

ки. Поэтому при расчете диффузионно-кинетических параметров процесса мы опирались на экспериментальные данные по распределению привитой ПАК по сечению пленок (рис. 3). В частности, учитывая, что для пленок ПЭ толщиной 90 мкм, привитых в 15%-ных растворах АК в толуоле, равномерное распределение привитой ПАК по их сечению наблюдается даже при малых  $\Delta P$  (когда сорбционно-диффузионные свойства исходной пленки ПЭ практически не изменяются), мы приняли  $v_0 = v_n$ . При этом  $\beta = 1$ , параметр  $\alpha$  легко рассчитывается по уравнению (5), а толщина  $L$ -слоя по уравнению (2). Для пленок толщиной 90 мкм, привитых в 30%-ных растворах АК в толуоле, при малых  $\Delta P$  наблюдается значительный градиент концентрации привитого полимера по сечению, толщина привитого слоя составляет  $\sim 20$  мкм с каждой стороны пленки. Почти половина объема ПЭ при этом остается непривитой. Поскольку  $v_n$  рассчитывается на весь объем ПЭ, естественно считать, что скорость прививки в  $L$ -слое  $v_0$  вдвое выше по сравнению с  $v_n$ . При рассмотрении прививки в пленках толщиной 250 мкм разумно допустить, что  $v_0 = v_n$ , измеренной в пленках, не имеющих градиента концентрации привитой ПАК по сечению. Величину  $D$  для АК считали равной величине  $D$  раствора АК в толуоле. Результаты расчетов величин  $\alpha$  и  $L$ , выполненных с учетом сделанных допущений, представлены в табл. 2.

Вычисленные значения величин  $\alpha$  и  $L$  показывают, что прививка АК к пленкам ПЭ толщиной 90 мкм при использовании 15%-ного раствора АК в толуоле протекает в области, близкой к кинетической, и уже в самом начале происходит практически по всей толщине пленок. Увеличение мощности дозы излучения приводит к переходу процесса в область, промежуточную между кинетической и диффузионной и локализации ПАК, прививаемой на начальных стадиях процесса, в приповерхностных областях пленки. При увеличении концентрации раствора АК в толуоле до 30% также отмечается переход реакции в диффузионную область и локализации привитой ПАК (при небольших  $\Delta P$ ) в приповерхностных областях пленки. В пленках толщиной 250 мкм прививка протекает в диффузионной области. Привитая ПАК при небольших  $\Delta P$  локализована в приповерхностных слоях пленки.

По мере накопления привитой ПАК изменяются как сорбционно-диффузионные характеристики материала (табл. 1), так и скорость прививки (рис. 2), что должно сказаться на величинах  $\alpha$  и  $L$ . Данные табл. 1 и рис. 2 показывают, что при увеличении  $\Delta P$  величина  $v_0$  изменяется незначительно, в то время как величина  $C_0$  заметно возрастает, а  $D$  несколько уменьшается. В соответствии с уравнением (2) и (5), при этом должно наблюдаться снижение  $\alpha$  и увеличение  $L$ , что подтверждается микрофотографиями срезов привитых пленок (рис. 3).

Таким образом, жидкофазная прививка АК к ПЭ позволяет получать пленки с регулируемыми деформационно-прочностными и термомеханическими свойствами за счет простого изменения концентрации раствора

мономера. Снижение концентрации мономера в растворе способствует равномерности формирования привитой ПАК в объеме ПЭ и обеспечивает получение достаточно прочных и высокоэластичных пленок с высоким содержанием привитой ПАК, а, следовательно, и высокой статической ионообменной емкостью.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Власов А. В., Токарева Л. Г., Цетлин Б. Л. В кн.: Проблемы физико-химической механики волокнистых и пористых структур и материалов. Рига: Зинатне, 1967, с. 545.
2. Кузнецова В. А., Кряжев Ю. Г., Роговин З. А., Торопцева Т. Н. Ж. прикл. химии, 1964, т. 37, № 6, с. 1334.
3. Поликарпов А. П., Круль Л. П., Куриленко А. И., Осипенко И. Ф. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 12, с. 916.
4. Поликарпов А. П., Мартинович В. И., Круль Л. П., Осипенко И. Ф. Докл. АН БССР, 1976, т. 20, № 4, с. 330.
5. Осипенко И. Ф., Поликарпов А. П., Мартинович В. И., Зайцева Г. Д., Бойко В. А. Изв. АН БССР. Сер. хим. наук, 1977, № 1, с. 34.
6. Осипенко И. Ф., Поликарпов А. П., Круль Л. П. Изв. АН БССР. Сер. хим. наук, 1981, № 4, с. 128.
7. Поликарпов А. П., Осипенко И. Ф., Круль Л. П. Ж. прикл. химии, 1980, т. 53, № 11, с. 2626.
8. Odian G., Kruse R. J. Polymer Sci. C, 1969, № 22, p. 691.
9. Бабкин И. Ю., Гордеев Ю. М., Китаев В. Н., Ковалев В. А. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 8, с. 1742.
10. Куриленко А. И., Якимцов В. П. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 5, с. 1107.

Институт физико-органической  
химии АН БССР

Поступила в редакцию  
7.IX.1982

Научно-исследовательский институт  
физико-химических проблем при Белорусском  
государственном университете им. В. И. Ленина

#### RADIATION-INDUCED LIQUID-PHASE GRAFTING OF ACRYLIC ACID TO POLYETHYLENE FILMS

*Polikarpov A. P., Osipenko I. F., Krul' L. P.*

#### Summary

Liquid-phase grafting of acrylic acid to PE films initiated by  $^{60}\text{Co}$   $\gamma$ -irradiation has been studied. The possibility to regulate the cross-section distribution of grafted polymer and strain-strength and thermomechanical properties of grafted films by the change of concentration of the monomer in reaction medium was shown.