

УДК 541.64:542.952

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ  
ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ ПОЛИЭТИЛЕНА  
С ФТОРСОДЕРЖАЩИМИ ПОЛИМЕРАМИ**

**Асамов М. К., Юльчибаев А. А., Якубов И. Ю., Усманов Х. У.**

Радиационно-химическими методами совместного и предварительного облучения синтезированы и исследованы свойства привитых сополимеров ПЭ с ПВФ и ПВДФ. Изучена зависимость скорости прививочной полимеризации от температуры, природы прививаемого мономера, наличия в системе паров различных жидкостей и толщины ПЭ-пленок. Рентгенографическим и ИК-спектроскопическим методами и определением краевого угла смачивания, плотности, набухаемости, термостабильности, термомеханических свойств изучены изменения структуры, физико-химических и механических свойств исходного, облученного ПЭ и его фторсодержащих привитых сополимеров. Установлено, что в результате прививки выбранных фторсодержащих полимеров к ПЭ повышается его теплостойкость, термостойкость, светостойкость, устойчивость к действию органических жидкостей и разрывная прочность.

Прививочная полимеризация различных мономеров к ПЭ изучена достаточно подробно [1–5]. Между тем синтезу привитых сополимеров ПЭ с фторсодержащими полимерами посвящено весьма мало работ [6, 7]. Цель настоящей работы – изучение кинетических закономерностей радиационной прививочной полимеризации фторэтиленов к ПЭНП методами совместного и предварительного облучения и исследование свойств синтезированных новых фторсодержащих привитых сополимеров.

При прививке тетрафторэтилена (ТФЭ) к ПЭ из паровой фазы серьезно осложняет процесс его чрезвычайно легкая гомополимеризация. С целью ее предотвращения прививку фторэтиленов к ПЭ проводили методом предварительного облучения в вакууме за счет замороженных стабильных радикалов.

Сравнивая кинетические кривые прививочной полимеризации винилфторида (ВФ) и винилиденфторида (ВДФ) к ПЭ-180 из паровой фазы при мощности дозы 0,9 Гр/с, представленные на рис. 1, а, можно отметить, что наибольшая скорость прививки характерна для ВФ. Наблюданное отличие в скорости прививки связано, во-первых, с более высокой скоростью диффузии ВФ в ПЭ по сравнению с ВДФ (по данным калориметрических исследований, растворимость ВФ в ПЭ составляет 15,0%, а ВДФ – 2,0%), во-вторых, большей склонностью ВДФ к гомополимеризации по сравнению с ВФ. Следует отметить, что разница в скоростях при прививке ВДФ к ПЭ-пленкам разной толщины незначительна, что исключает возможность образования на поверхности пленки (или в приповерхностном слое) своего рода «запорного» слоя привитого ПВДФ, еще в большей степени затрудняющего диффузию ВДФ в объеме пленки и сокращающего реакционную зону. При прочих равных условиях с увеличением толщины пленки привес привитого ПВФ уменьшается (рис. 1, б). Это может быть связано с понижением скорости диффузии молекул мономера внутрь пленки по мере уменьшения ее удельной поверхности.

При изучении влияния паров различных жидкостей на эффективность прививочной полимеризации ВФ было установлено, что в присутствии паров хлороформа и 1,1-дихлорэтана количество привитого ПВФ заметно увеличивается. Например, в присутствии хлороформа и 1,1-дихлорэтана

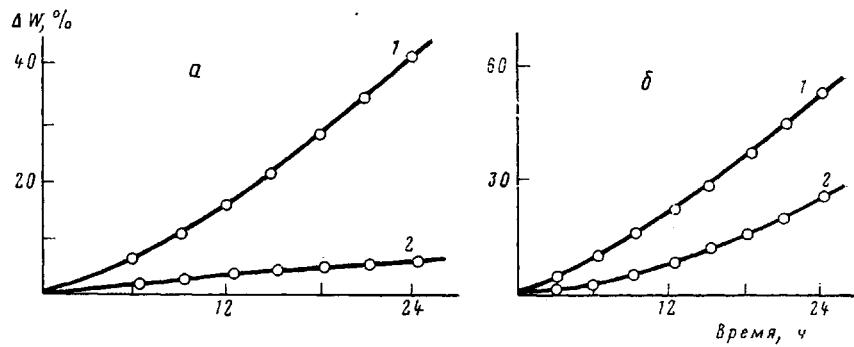


Рис. 1. Зависимость привеса от времени облучения в процессе прививочной полимеризации фторэтиленов при мощности дозы 0,9 (а) и 0,7 Гр/с (б). а: прививка к ПЭ-180; 1 – ВФ, 2 – ВДФ; б: прививка ВФ к ПЭ-15 (1) и ПЭ-180 (2)

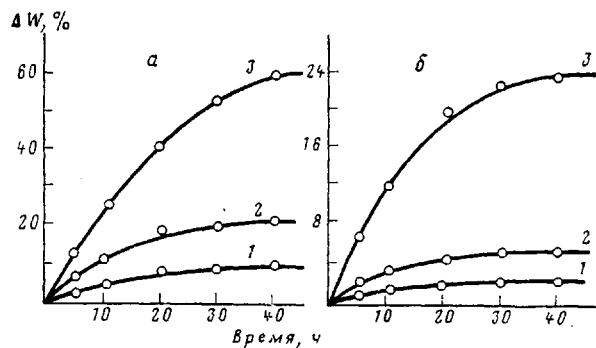


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость привеса от времени прививочной полимеризации фторэтиленов к ПЭ-15 (а) и ПЭ-180 (б) методом предварительного облучения в вакууме (мощность дозы 15,8 Гр/с, доза облучения 0,1 МГр). 1 – ВФ, 2 – ВДФ, 3 – ТФЭ

Рис. 3. Дифрактограммы привитых сополимеров ПЭ с ПВФ: 1 – ПЭ; 2 – ПЭ, облученный дозой 0,1 МГр; 3 и 4 – привитые сополимеры ПЭ, содержащие соответственно 13,4 и 29,6 % ПВФ

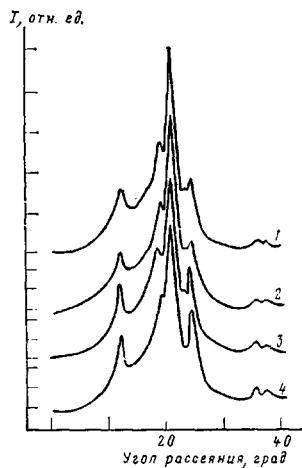


Рис. 3

привес ПВФ составляет 31,5 и 30,6 % соответственно, тогда как в их отсутствие он равен 24,8 %. Это, по-видимому, связано с высокой радиационной чувствительностью молекул указанных веществ. Свободные радикалы, образующиеся из молекул выбранных растворителей, могут участвовать в реакции передачи цепи на макромолекулы ПЭ, что приводит к увеличению количества активных центров, инициирующих прививочную полимеризацию. Проведение же прививочной полимеризации в присутствии паров соединений с низкими значениями радиационно-химического выхода (циклогексан и бензол) приводит к снижению эффективности прививки.

Прививочную полимеризацию фторэтиленов к ПЭ проводили также методом предварительного облучения, который имеет некоторые специфические преимущества: предотвращается деструктирующее воздействие излучения на прививаемые цепочки и практически не наблюдается гомополимеризация. Прививочную полимеризацию ВФ, ВДФ и ТФЭ к предварительно облученным образцам ПЭ изучали в отсутствие добавок. В этом случае реакция инициируется за счет радикалов ПЭ, образовавшихся при его предварительном облучении. Сравнивая данные, представленные на рис. 2 по скорости прививочной полимеризации ВФ, ВДФ и ТФЭ к ПЭ при 273 К и дозе предварительного облучения 0,1 МГр

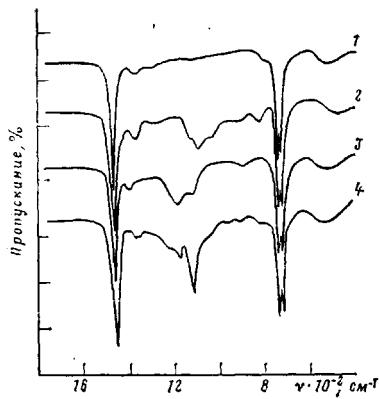


Рис. 4

Рис. 4. ИК-спектры привитых сополимеров ПЭ с фторсодержащими полимерами: 1 – ПЭ; 2–4 – привитые сополимеры ПЭ, содержащие 8,0, 7,5 и 4,3% ПВФ, ПВДФ и ПТФЭ соответственно

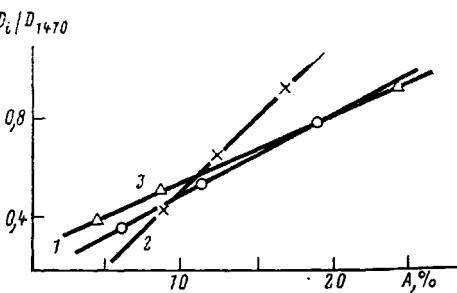


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость отношений оптических плотностей полос поглощения 1100 ( $D_{\text{ПВФ}}$ ), 1185 ( $D_{\text{ПВДФ}}$ ), 1170 ( $D_{\text{ПТФЭ}}$ ) и 1470 см<sup>-1</sup> ( $D_{\text{ПЭ}}$ ) от привеса привитых ПВФ (1), ПВДФ (2) и ПТФЭ (3). Здесь и на рис. 6 и 7  $A$  – содержание привитого полимера

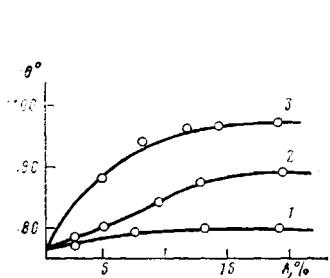


Рис. 6

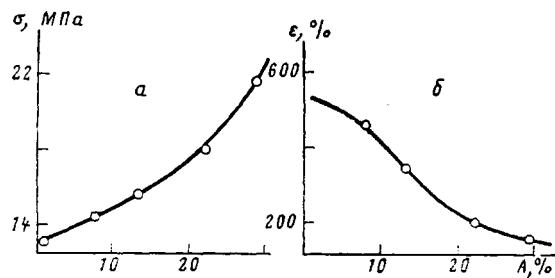


Рис. 7

Рис. 6. Зависимость краевого угла смачивания  $\theta$  привитых сополимеров ПЭ от содержания ПВФ (1), ПВДФ (2) и ПТФЭ (3)

Рис. 7. Зависимость разрывной прочности (а) и относительного удлинения (б) привитых сополимеров ПЭ с ПВФ от состава

(мощность дозы 15,8 Гр/с), следует отметить, что в идентичных условиях наибольшая скорость прививки наблюдается в случае ТФЭ и уменьшается в ряду ТФЭ > ВДФ > ВФ. Таким образом, скорость прививочной полимеризации фторэтиленов к ПЭ находится в прямой зависимости от их склонности к гомополимеризации.

В результате рентгенографических исследований было установлено, что у исходного облученного ПЭ и его привитых сополимеров имеются дифракционные максимумы, соответствующие межплоскостным расстояниям: 7,88; 7,12; 5,52; 4,10; 3,73; 3,57; 2,82; 2,72; 2,46 и 2,38 Å. С увеличением содержания привитого полимера высота дифракционных максимумов постепенно уменьшается, что свидетельствует о понижении степени кристалличности ПЭ. Следует отметить, что в привитых сополимерах с содержанием до 10,0% ПВФ степень кристалличности ПЭ остается практически постоянной, свидетельствуя о протекании реакции преимущественно на его поверхности. По достижении содержания привитого ПВФ 10,0% и более степень кристалличности ПЭ уменьшается (рис. 3). Это обусловлено разрыхляющим эффектом прививаемых полимеров. Данные, полученные при изучении плотности сополимеров, подтвержда-

ют результаты рентгенографических исследований. При содержании в привитых сополимерах более 10,0% фторполимеров значения их плотностей оказались меньше, чем величины, вычисленные по правилу аддитивности, что свидетельствует о разрыхлении структуры подложки под действием привитых фторсодержащих цепей.

В ИК-спектрах привитых сополимеров (рис. 4) проявляются полосы поглощения в области  $410-1430 \text{ см}^{-1}$ , характерные для прививаемых фторсодержащих полимеров. По характерным полосам поглощения ПЭ и привитых фторполимеров можно провести количественное определение состава привитых сополимеров. Зависимость отношения оптических плотностей полос поглощений прививаемых фторсодержащих полимеров и ПЭ от содержания привитого полимера имеет линейный характер (рис. 5). Этот факт был использован для определения состава привитого сополимера.

Нами установлено, что с увеличением содержания привитого полимера краевой угол смачивания возрастает, свидетельствуя об усилении гидрофобности модифицированных ПЭ-пленок (рис. 6). Эффект гидрофобизации прививаемых фторполимеров растет в ряду: ПВФ < ПВДФ < < ПТФЭ. Для достижения величины краевого угла смачивания сополимеров, соответствующих прививаемым фторсодержащим гомополимерам, необходимо привить к ПЭ до 10–15% фторсодержащего полимера. Например, для ПВДФ и привитого сополимера ПЭ, содержащего 12,6% ПВДФ, значения краевого угла смачивания составляют соответственно 91 и 89°. Для исходного ПЭ эта величина 76°.

Привитые сополимеры ПЭ с ПВФ и ПВДФ обладают повышенной разрывной прочностью и меньшим значением разрывного удлинения по сравнению с исходным и облученными образцами ПЭ. Увеличение прочности и уменьшение разрывного удлинения зависит от содержания привитого фторполимера в сополимере (рис. 7). Сополимер, содержащий 29,9% привитого ПВФ, практически сохраняет механические показатели в течение 30–35-часового УФ-облучения, в то время как у исходного и облученных образцов эти показатели начинают уменьшаться уже после 15 ч. Следовательно, наличие привитых цепей фторсодержащих полимеров приводит к повышению светостойкости ПЭ.

Данные исследований термомеханических свойств привитых сополимеров однозначно свидетельствуют о том, что привитые сополимеры обладают более высокой температурой текучести  $T_t$  по сравнению с исходными и облученными образцами ПЭ.

Повышение  $T_t$  ПЭ зависит от природы привитого фторполимера и пропорционально его содержанию в сополимере. Например, для сополимеров, содержащих 7,4, 13,5 и 19,1% привитого ПВФ,  $T_t$  составляет соответственно 408, 425 и 438 К; для сополимеров, содержащих 4,7, 10,3 и 17,2% ПВДФ, она равна соответственно 404, 417 и 428 К; для сополимеров, содержащих 5,9, 10,8 и 19,6% ПТФЭ,  $T_t$  составляет соответственно 409, 425 и 448 К; а для исходного ПЭ – 388 К.

Заслуживает внимания тот факт, что привитые сополимеры ПЭ с ПВДФ и ПТФЭ обладают более высокой температурой начала термоокислительного разложения  $T_p$  по сравнению с исходным и облученными образцами ПЭ. Например, для привитых сополимеров, содержащих 12,2 и 18,0% ПВДФ,  $T_p$  составляет соответственно 468 и 473 К; для сополимеров, содержащих 18,1 и 28,3% привитого ПТФЭ, она равна соответственно 478 и 488 К, а для исходного ПЭ  $T_p$  – 463 К.

Повышение термостабильности обусловлено наличием в структуре привитых сополимеров более термостабильных боковых цепей ПВДФ и ПТФЭ, экранирующих основную цепь ПЭ от совместного действия кислорода и тепла.

Таким образом, радиационно-химическим методом синтезированы привитые сополимеры ПЭ с фторсодержащими полимерами и показано, что привитые сополимеры обладают повышенной теплостойкостью, термостойкостью, светостойкостью, химической стойкостью, гидрофобностью и механической прочностью по сравнению с исходным ПЭ.

## Литература

1. Цетлин Б. Л. Высокомолек. соед. А, 1968, т. 10, № 12, с. 2611.
2. Кабанов В. Я., Казимирова Н. М., Чалых А. Е. Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 9, с. 2042.
3. Осипенко И. Ф., Поликарпов А. П., Прокопчук Н. Р., Круль Л. П. Докл. АН БССР, 1980, т. 24, № 7, с. 625.
4. Кнельц К. Ф., Пашинин Б. П., Перепелкин В. П. В кн.: Тез. кратк. сообщ. Междунар. симп. по макромолек. химии. Ташкент, 1978, т. 4, с. 51.
5. Поликарпов А. П., Осипенко И. Ф., Круль Л. П. Журн. прикл. химии, 1980, т. 5, № 11, с. 2626.
6. Табага И. Пат. 19697 (Япония).—Опубл. в РЖХим, 1973, 13C 369П.
7. Кагиагани Ц., Мицуи М., Хосоу Ф. Пат. 49-23296 (Япония).—Опубл. в РЖХим, 1975, 6C 505П.

Ташкентский государственный  
университет им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию  
26.X.1984

## SYNTHESIS AND PROPERTIES OF GRAFT COPOLYMERS OF POLYETHYLENE AND FLUORINE-CONTAINING POLYMERS

Asamov M. K., Yul'chibaev A. A., Yakubov I. Yu., Usmanov Kh. U.

### S u m m a r y

Graft copolymers of PE with PVF, PVDF and PTFE have been synthesized by radiation-chemical methods. The dependence of the rate of graft copolymerization on temperature, nature of the grafted monomer, presence of vapors of various liquids in the system and thickness of PE films was studied. The change of the structure, physico-chemical and mechanical properties of initial and irradiated PE and its fluorine-containing graft copolymers was studied using X-ray analysis, IR-spectroscopy, determination of the contact angle, density, swelling, thermostability, thermomechanical method. As a result of grafting the resistance to heat, temperature, light, organic liquids is increased as well as the tensile strength.