

УДК 541.64:547.538.141

**ПОСТРАДИАЦИОННАЯ ПРИВИВКА СТИРОЛА
К ПЛЕНКЕ ПОЛИЭТИЛЕНА И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ В НЕЙ
ПРИВИТОГО ПОЛИСТИРОЛА**

Шевлякова Н. В., Дьякова М. Г., Лузина Н. Н.,
Семенов В. И., Шифрина Р. Р., Тверской В. А.,
| Праведников А. Н. |

Изучена пострадиационная прививка стирола на ПЭ-пленку, облученную на воздухе на источнике γ -излучения ^{60}Co и электронном ускорителе. Показано влияние добавок соли закисного железа на кинетику этого процесса. По ИК-спектрам пропускания и МНПВО проведен анализ распределения привитого ПС в ПЭ в зависимости от мощности и дозы облучения. Сделан вывод об определяющей роли диффузии ионов железа в объем пленки на кинетику прививочной полимеризации и распределение в ней ПС.

Методы радиационно-химической модификации полимеров, в частности радиационную прививочную полимеризацию, в последние годы широко используют для гидрофилизации поверхности пленок и волокон, создания барьерных слоев на поверхности, понижающих газопроницаемость, при синтезе ионообменных мембран [1]. В подавляющем большинстве работ радиационную прививочную полимеризацию проводят облучением полимера в парах, либо растворе мономера в вакууме, атмосфере инертного газа или на воздухе (прямая прививка) [2]. При этом наряду с прививочной полимеризацией идет гомополимеризация мономера. Гомополимер практически не образуется при предварительном облучении полимера в отсутствие мономера (пострадиационная прививка). В этом случае прививочную полимеризацию инициируют захваченные углеводородные радикалы (при облучении полимера в вакууме или атмосфере инертного газа), а также пероксидные радикалы и пероксиды (при облучении или хранении полимера после облучения на воздухе) [3–5]. В настоящей работе изучена радиационно-химическая прививка стирола на пленку ПЭ, предварительно облученную на воздухе.

Прививочную полимеризацию проводили на пленках ПЭНП толщиной 20 мкм в кипящей смеси стирол – метanol. Пленки облучали на воздухе на источнике γ -излучения ^{60}Co при мощности дозы облучения 520 Р/с и электронном ускорителе ЭУ-04 при мощности дозы $1,5 \cdot 10^5$ Р/с. Степень прививки Δr определяли по привесу пленок, отмытых толуолом и высушенных до постоянного веса. ИК-спектры пропускания и МНПВО пленок регистрировали на спектрофотометре «Perkin – Elmer-580». Стирол очищали от ингибитора 30%-ным водным раствором едкого кали и затем водой от избытка щелочи до pH 7, сушили над прокаленным хлористым кальцием и дважды перегоняли в вакууме.

Облучение полимера на воздухе сопровождается его радиационно-химическим окислением, поэтому процесс прививочной полимеризации может инициироваться как захваченными углеводородными, так и пероксидными радикалами, ди- и гидропероксидами. Содержание в полимере каждого из этих видов активных центров полимеризации зависит от дозы и мощности дозы облучения, температуры и концентрации кислорода при облучении и хранении полимера до прививки, степени кристалличности образца, его толщины и других факторов [4–6].

Исследования ЭПР-спектров пленки, облученной дозой 5 Мрад при мощности дозы облучения $1,5 \cdot 10^5$ Р/с, показали, что в столь тонких плен-

ках в процессе облучения и последующего хранения на воздухе углеводородные радикалы практически полностью реагируют с кислородом с образованием пероксирадикалов. Последние в свою очередь превращаются в гидро- и дипероксиды. Так, уже через 1 ч после облучения концентрация захваченных пероксирадикалов в пленке составляет лишь $0,4 \cdot 10^{18}$ спин/г и в дальнейшем мало изменяется; после 1 мес хранения она составляет $0,1 \cdot 10^{18}$ спин/г. Образовавшиеся полимерные пероксиды достаточно стабильны, их концентрация остается неизменной при хранении пленки, что было подтверждено воспроизведимостью результатов по прививке стирола на эту пленку в течение 5 мес.

Концентрация пероксидов в пленке определяется соотношением скоростей образования захваченных углеводородных радикалов под действием облучения, их вторичных превращений (рекомбинация, диспропорционирование и другие) и окисления кислородом воздуха. Поэтому при низких скоростях диффузии кислорода в толстые (100 мкм и выше) пленки концентрация пероксидов в них понижается с ростом толщины пленки [7]. Однако в тонких пленках из ПЭНП, которые использовали в настоящей работе, диффузия кислорода не лимитирует скорость их образования. Это было подтверждено отсутствием зависимости распределения привитого ПС по толщине пленки от температуры, при которой проводится облучение, а также результатами опытов по прививке на пленки, облученные на воздухе, в смеси кислород – азот = 1 : 1 (по объему) и в кислороде. Из таблицы видно, что степень прививки не зависит от содержания кислорода в газовой смеси при облучении. На основании этих данных можно сделать вывод, что пероксидные группы распределены равномерно по толщине пленки, а распределение привитого ПС определяется лишь особенностями прививочной полимеризации.

Ранее было показано [8], что пострадиационная прививка на полимеры, облученные на воздухе, происходит лишь при высоких (100–130°) температурах, что связано со стабильностью полимерных перекисей. Добавление в систему восстановителя позволяет понизить температуру проведения полимеризации [8, 9]. На рис. 1 представлена зависимость степени прививки от концентрации сульфата закисного железа. В отсутствие последнего степень прививки мала (~11%), и она не возрастает при увеличении времени прививочной полимеризации от 0,5 до 3,5 ч, что предполагает инициирование прививочной полимеризации в рассматриваемом случае захваченными радикалами и лишь незначительный вклад инициирования пероксидами. Полученная экстремальная зависимость типична для окислительно-восстановительных систем [5, 9–12] и, как показано в работе [12], связана с конкурирующим взаимодействием пероксидов, первичных и растущих полимерных радикалов с Fe^{2+} и незначительной скоростью рекомбинации радикалов. При низких концентрациях Fe^{2+} концентрация первичных и растущих радикалов мала по сравнению с концентрацией пероксидов, поэтому скорость обрыва полимеризации при взаимодействии Fe^{2+} с радикалами незначительна, и полимеризация протекает до глубоких степеней с низкой скоростью (рис. 2). Увеличение концентрации Fe^{2+} приводит к возрастанию начальной скорости прививки, однако процесс прекращается при относительно невысокой степени прививки ввиду быстрого разложения перекисей и гибели первичных и растущих радикалов в реакции с Fe^{2+} . По этой же причине дальнейшее увеличение концентрации Fe^{2+} в системе приводит к понижению как на-

**Влияние состава газовой смеси на степень прививки стирола
(Доза облучения 5 Мрад, мощность дозы 520 Р/с)**

Газовая смесь	Степень прививки (%) за время		Газовая смесь	Степень прививки (%) за время	
	1 ч	3 ч		1 ч	3 ч
Воздух	42	188	O_2	48	192
$\text{O}_2 : \text{N}_2 = 1 : 1$	35	178			

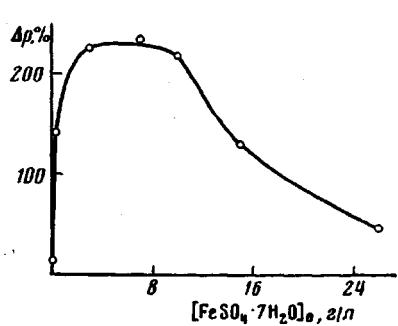


Рис. 1

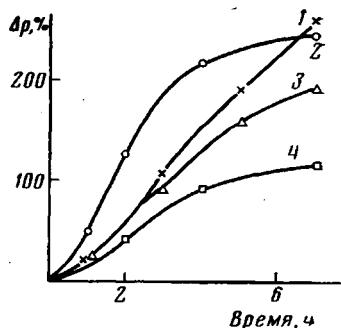


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость степени прививки стирола от концентрации сульфата закисного железа. Время прививки 3,5 ч. Здесь и на рис. 2 и 3 доза облучения 5 Мрад, мощность дозы 520 Р/с

Рис. 2. Влияние концентрации сульфата закисного железа на кинетику прививочной полимеризации. $[FeSO_4 \cdot 7H_2O]_0 = 0,5$ (1); 2,0 (2); 16,0 (3) и 20,0 г/л (4)

чальной скорости полимеризации, так и предельной степени прививки (рис. 1).

В случае радиационной прививочной полимеризации стирола «под луком» и «на захваченных радикалах» как выход привитого сополимера, так и скорость прививки возрастают при разбавлении стирола метанолом, что связано с окклюзией растущих полимерных радикалов в осажденном полимере и уменьшением вследствие этого скорости их рекомбинации. При радиационно-химической прививке на постэффекте добавление к стиролу метанола также приводит к возрастанию выхода привитого сополимера (рис. 3), что связано не только с понижением скорости реакции обрыва, но и увеличением концентрации Fe^{2+} в объеме пленки. Сульфат закисного железа нерастворим в стироле, поэтому разбавление последнего метанолом вызывает повышение концентрации Fe^{2+} в зоне реакции и, как следствие этого, степени прививки, которая достигает максимального значения при содержании метанола ~40 об. %. Дальнейшее увеличение содержания метанола в растворе приводит к понижению степени прививки из-за уменьшения концентрации стирола в объеме пленки.

Дополнительную информацию о механизме пострадиационной химической прививки дало сопоставление ИК-спектров пропускания и МНПВО пленок с различной степенью прививки стирола, которое позволяет судить о распределении привитого ПС по толщине пленки ПЭ [13]. Для этого сравнивали отношения оптических плотностей полос поглощения ПС и ПЭ D_{1492}/D_{1475} . Полоса 1492 cm^{-1} относится к валентным колебаниям связи C—C в бензольном кольце; полоса 1475 cm^{-1} — к асимметричным деформационным колебаниям связи C—H в ПЭ. Опыты по прививке проводили при начальной концентрации сульфата закисного железа, равной 1,0 г/л.

Оказалось, что при облучении на электронном ускорителе ($1,5 \cdot 10^5$ Р/с) распределение привитого ПС в пленке ПЭ не зависит от дозы облучения (в диапазоне от 1 до 100 Мрад). На низких степенях прививки (до ~100%) поверхность пленки обогащена ПС (рис. 4, а). С увеличением же степени прививки до 200–240% происходит преимущественное обогащение ПС внутренних слоев пленки по сравнению с поверхностью.

Для таких же пленок, облученных на источнике ^{60}Co , распределение ПС зависит не только от степени прививки, но и от дозы облучения (рис. 4, б). При дозе облучения 1 Мрад на низких степенях прививки ПС распределен равномерно по толщине пленки, увеличение дозы до 5–50 Мрад приводит к значительному обогащению поверхности пленки ПС: отношения D_{1492}/D_{1475} , найденные из спектров МНПВО, в 2,1–1,4 раза выше соответствующих величин, найденных из спектров пропускания. При больших степенях прививки, как и на пленках, облученных на электронном ускорителе, происходит преимущественное обогащение полисти-

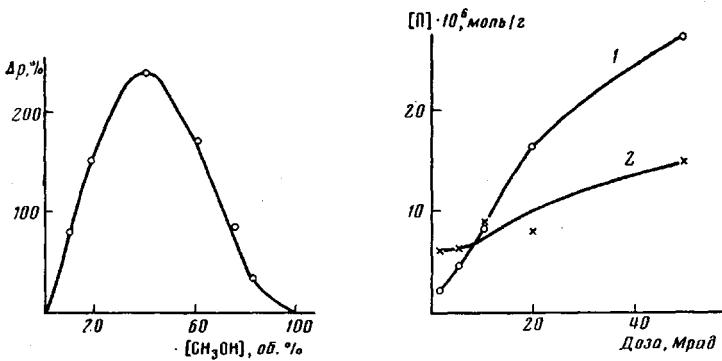


Рис. 3

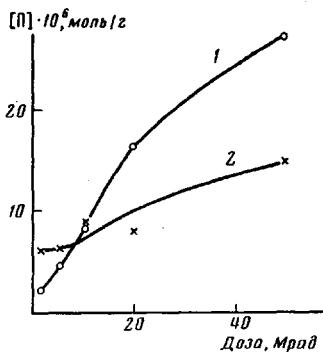


Рис. 5

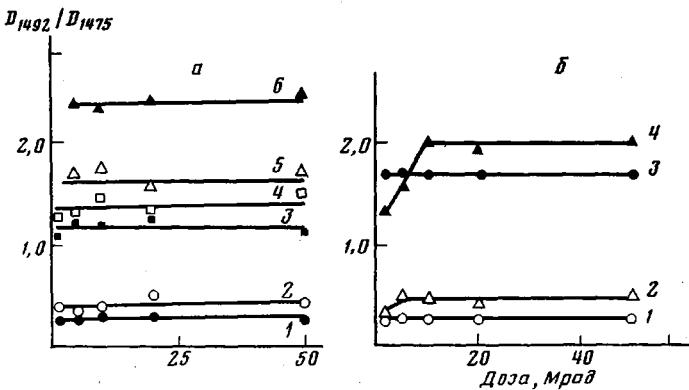


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость степени прививки стирола от концентрации метанола в полимеризационном растворе. Время прививки 3,5 ч; [FeSO₄·7H₂O]₀=2,0 г/л.Рис. 4. Зависимость отношения оптических плотностей полос поглощения 1492 и 1475 см⁻¹, измеренных методами пропускания (1, 3, 6) и МНПВО (2, 4, 5) от дозы облучения. [FeSO₄·7H₂O]₀=1,0 г/л; мощность 1,5·10⁵ (а) и 520 Р/с (б); а - Δp=16 (1, 2); 50 (3, 4) и 240% (5, 6); б - Δp=20 (1, 2) и 160% (3, 4)Рис. 5. Изменение концентрации пероксидов в пленке в зависимости от дозы облучения. Мощность дозы 520 (1) и 1,5·10⁵ Р/с (2)

ролом внутренних слоев пленки, в результате чего в пленках, облученных дозами 5–50 Мрад, ПС оказывается распределенным равномерно по толщине. Получить столь высокие степени прививки при понижении дозы облучения до 1 Мрад не удается, однако экстраполяция величин отношений оптических плотностей, найденных при более низких степенях прививки, показывает, что поверхность пленки должна быть обеднена ПС.

Такая картина влияния параметров облучения предполагает, что распределение привитого ПС определяется не только диффузией стирола в объем пленки, как показано в работе [4], но и диффузией Fe²⁺ и изменением вследствие этого соотношения концентраций пероксидов и Fe²⁺ по толщине пленки. Из рис. 5 видно, что с увеличением дозы облучения концентрация пероксидов мало изменяется при высокой мощности дозы облучения и значительно возрастает при низкой. Таким образом, становится понятным отсутствие зависимости распределения ПС по толщине пленки от дозы при облучении на электронном ускорителе, когда соотношение концентраций Fe²⁺ и перекисей мало изменяется. Напротив, при низких мощностях дозы облучения это соотношение изменяется в широких пределах. Вследствие того, что концентрация Fe²⁺ на поверхности больше, чем в объеме пленки, на начальных стадиях скорость прививочной поли-

меризации на поверхности выше. Однако поддержание высокой концентрации Fe^{2+} на поверхности приводит к быстрому исчерпанию там пероксидов и понижению скорости. Во внутренних же слоях концентрация Fe^{2+} низкая и, как показано на рис. 2, процесс идет с малой скоростью до глубоких степеней прививки. Предположение об определяющей роли диффузии Fe^{2+} и соотношения концентраций Fe^{2+} и пероксидов на распределение привитого ПС в пленке ПЭ подтверждается исследованиями распределения ПС при более высоких концентрациях Fe^{2+} [13]. Действительно, как отмечено выше, увеличение концентрации Fe^{2+} ведет к гибели первичных и растущих радикалов в реакциях с Fe^{2+} , понижению скорости прививочной полимеризации на поверхности и более равномерному распределению ПС по толщине пленки.

Проведенное исследование показывает, что метод пострадиационной химической прививки на пероксидах позволяет в широких пределах варьировать количество и распределение по объему привитого сополимера. Введение же в систему восстановителя приводит к существенным отличиям этого метода от прививки под лучом и на захваченных радикалах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Зубакова Л. Б., Тевлина А. С., Даванков А. Б. Синтетические ионообменные материалы. М.: Химия, 1978, с. 183.
2. Кочергинская Л. Л., Розенблум Н. Д., Стасюк Х. А. Высокомолек. соед., 1962, т. 4, № 5, с. 633.
3. Shapiro A. J. Polymer Sci., 1959, v. 34, № 127, p. 439.
4. Миронов Н. А., Никольский В. Г. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 11, с. 2540.
5. Ishigaki I., Sugo T., Takayama T., Okada T., Okamoto J., Machi S. J. Appl. Polymer Sci., 1982, v. 27, № 11, p. 1043.
6. Ванников А. В., Матвеев В. К., Сичкарь В. П., Тютнев А. П. Радиационные эффекты в полимерах. Электрические свойства. М.: Наука, 1982, с. 272.
7. Arakawa K., Seguchi T., Watanabe J., Naikawa N., Kuniyama I., Mash S. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1981, v. 19, № 8, p. 2123.
8. Minnema L., Hazenberg J. F. A., Callaghan L., Pinner S. H. J. Appl. Polymer Sci., 1960, v. 4, № 11, p. 246.
9. Григорьев Ю. Н., Савостьянов В. С., Крицкая Д. А., Пономарев А. Н., Загорец П. А. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 8, с. 1765.
10. Долголоск Б. А., Тинякова Е. И. Генерирование свободных радикалов и их реакции. М.: Наука, 1982, с. 252.
11. Postnikov V. A., Lukin N. Ju., Maslov B. V., Plate N. A. Polymer Bull., 1980, v. 3, № 1/2, p. 75.
12. Ивага Х., Сузуки М., Икада И. Высокомолек. соед. Б, 1985, с. 27, № 4, с. 313.
13. Александрова Л. Б., Шифрина Р. Р., Гильман А. Б., Шевлякова Н. В., Дьякова М. Г., Тверской В. А. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 6, с. 1324.

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

Московский институт
тонкой химической технологии
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
7.VII.1985

POST-RADIATION GRAFTING OF STYRENE TO POLYETHYLENE FILM AND DISTRIBUTION OF GRAFTED POLYSTYRENE

Shevlyakova N. V., D'yakova M. F., Luzina N. N., Semenov V. I.,
Shifrina R. R., Tverskoi V. A., Pravednikov A. N.

Summary

The post-radiation grafting of styrene to PE film irradiated in air with Co^{60} source and electron accelerator has been studied. The influence of additives of iron lower oxide salts on kinetics of this process is shown. The distribution of grafted polystyrene in PE for various power and dose of irradiation has been analysed basing on IR transmission and ATR spectra. The essential role of diffusion of iron ions into the film's volume in kinetics of the process and polystyrene distribution is concluded.