

УДК 541 (64+15)

**ОБРАЗОВАНИЕ ПРИВИТОГО СЛОЯ ПРИ ГАЗОФАЗНОЙ
ПОСТРАДИАЦИОННОЙ ПРИВИВКЕ К ИЗОТРОПНЫМ ПЛЕНКАМ
ПОЛИОЛЕФИНОВ**

Стырикович Н. М., Кечекьян А. С., Никольский В. Г.

При прививке виниловых мономеров к закаленным пленкам полиолефинов толщиной в несколько сотен микрометров сополимер локализуется в приповерхностной зоне с образованием привитого слоя; последнее влечет за собой разрушение исходной структуры на глубине проникновения прививки. Ряд количественных характеристик привитого слоя (его толщина и концентрация в нем привитого компонента) определяются помимо типа образца и условий прививки также температурой его отжига. Предложенный механизм образования привитого слоя учитывает роль напряжений, возникающих в матрице при так называемом ограниченном набухании в мономере, а также характер перестройки матрицы под воздействием этих напряжений.

Хорошо известно [1], что при прививочной сополимеризации может наблюдаться различный характер распределения привитого полимера. В большинстве случаев привитой компонент сосредоточен в приповерхностной зоне с той или иной степенью диффузионной протяженности в глубь матрицы, причем его концентрация постепенно понижается в направлении к центру образца. Значительно реже наблюдаются крайние варианты, отличающие локализации сополимера на поверхности образца либо практически равномерному распределению по его объему. Принято считать, что тип распределения определяется в основном способностью матрицы к набуханию в мономере и условиями процесса прививки [2–8].

В наших работах [9–12] было, однако, обнаружено, что распределение привитого полимера зависит помимо указанных выше факторов также и от структуры и толщины исходной матрицы. Так, например, при прививке к полипропилену «объемное» распределение сополимера реализуется лишь в случае достаточно тонких пленок. При превышении некоторой критической исходной толщины характер прививки меняется от «объемного» к «приповерхностному» [12]. Основные особенности строения сополимеров, получаемых при «объемной» прививке, детально рассмотрены в работе [12]. В настоящей работе изложены результаты структурно-морфологического исследования привитых систем, полученных прививкой к сравнительно толстым (толщиной в несколько сотен микрометров) полиолефиноным пленкам. Рассмотрен также предполагаемый механизм образования привитого слоя.

В работе использовали гранулированный изотактический ПП марок «Moplen» с $\bar{M}_w=2 \cdot 10^5$, $T_{пл}^0=443$ К (фирмы «Montekattini») и «EIOID» с $\bar{M}_w=0,8 \cdot 10^5$, $T_{пл}^0=445$ К (фирмы «UBE Industrial»), а также ПЭНП марки «Alkathene WJG-11» с $\bar{M}_w=2,5 \cdot 10^4$, $T_{пл}^0=385$ К (разветвленность ~ 30 CH_3 -групп на 1000 атомов С).

Мономеры – стирол и метилметакрилат очищали двойной перегонкой под вакуумом.

Пленки ПЭ и ПП (200–1400 мкм) готовили прессованием расплава при 423 и 473 К соответственно и давлении 10 МПа с последующим быстрым охлаждением (закалкой) до 273 К. Перед облучением ПП отжигали при 373 и 433 К, ПЭ – при 373 К (вакуум, 5 ч).

Облучение проводили в вакууме при 77 К γ -лучами ^{60}Co в интервале доз 10^4 – $3 \cdot 10^4$ Гр; мощность дозы $1,5 \cdot 10^4$ Гр/ч.

Прививку мономеров осуществляли при 293 К методом постэффекта в насыщенных парах мономера (прививка на «захваченных» радикалах). Подробнее методика

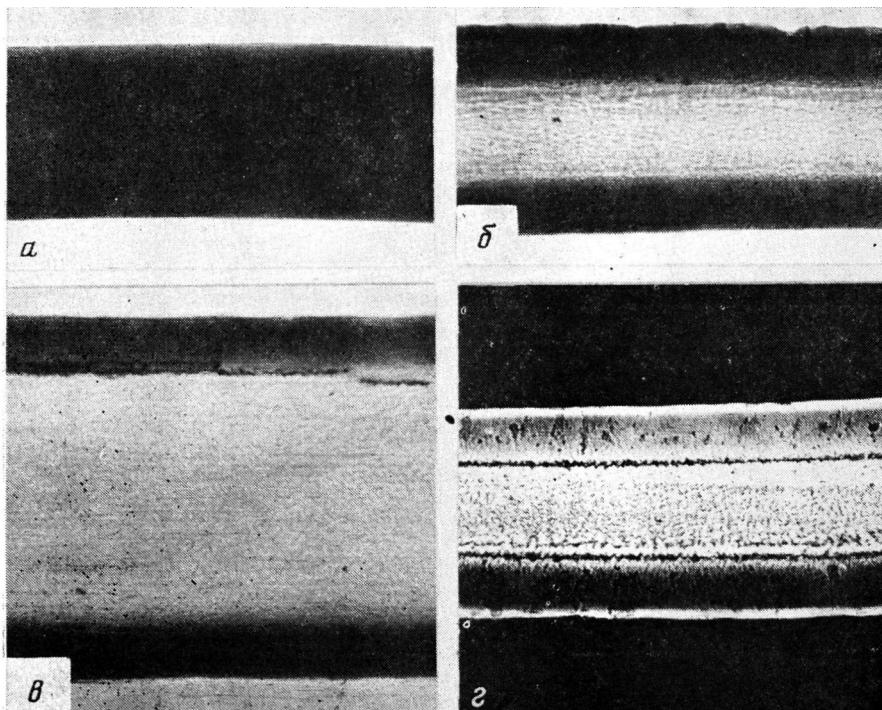


Рис. 1. Оптические микрофотографии окрашенных срезов образцов ПЭ с привитым ПММА. d , мкм и Δm , %: α – 120, 2040; β – 200, 292; γ – 800, 31; δ – образец β в поляризованном свете. Доза 10^4 Гр, время прививки 25 ч

прививки описана в работе [13]. Привитые образцы отмывали от гомополимера в селективном растворителе в течение нескольких суток и высушивали в вакууме до постоянной массы. Количество гомополимера во всех случаях не превышало 3% от массы привитого полимера. Степень прививки определяли как $\Delta m = \frac{m - m_0}{m_0} \cdot 100\%$,

где m_0 – масса исходного образца, а m – масса привитого и отмытого образца. Абсолютное количество привитого полимера $\Delta m' = m - m_0$ (мг).

Рентгеноструктурные исследования проводили на рентгеновской установке УРС-60 с $CuK\alpha$ -излучением с использованием никелевого фильтра. Рентгенограммы привитого слоя снимали при прохождении тонкого (300 мкм) рентгеновского пучка через поперечный срез образца. Луч направляли только через привитой слой параллельно поверхности образца, т. е. перпендикулярно направлению роста привитого слоя.

Образцы для оптической микроскопии – исходные и привитые пленки и их тонкие (~10 мкм) поперечные срезы, выдержанные в бензольном растворе красителя, селективно окрашивающего привитой компонент. Срезы получали с помощью микротома «СМ-100».

Толщину привитых слоев определяли из микрофотографий срезов, а также с помощью окуляр-микрометра. Концентрацию ПС или ПММА в привитом слое рассчитывали следующим образом: из микрофотографий определяли площади срезов исходных и привитых образцов, а также (для привитых образцов) площадь немодифицированной прививкой центральной зоны среза. Отношение площадей срезов исходного образца и непривитой зоны в привитом образце давало возможность, исходя из пропорциональности масс соответствующих объемов ПП (ПЭ) площадям их срезов, рассчитать массу полиолефина, немодифицированного прививкой, и, следовательно, его массу в привитом слое. Отношение величины приращения массы образца в результате прививки $\Delta m'$ (мг) к массе полиолефина в привитом слое давало концентрацию привитого компонента в этом слое.

Электронно-микроскопическое исследование проводили на электронном микроскопе «JSM-50 А». Объекты исследования – поверхности образцов и их низкотемпературные (77 К) сколы.

Из микрофотографий, представленных на рис. 1, видно, что однородная окраска среза, свидетельствующая об объемном распределении сополимера, характерна лишь для образцов с исходной толщиной $d \sim 100$ мкм; во всех остальных случаях наблюдается образование привитого слоя. Сравнение микрофотографий одного и того же образца, полученных в скре-

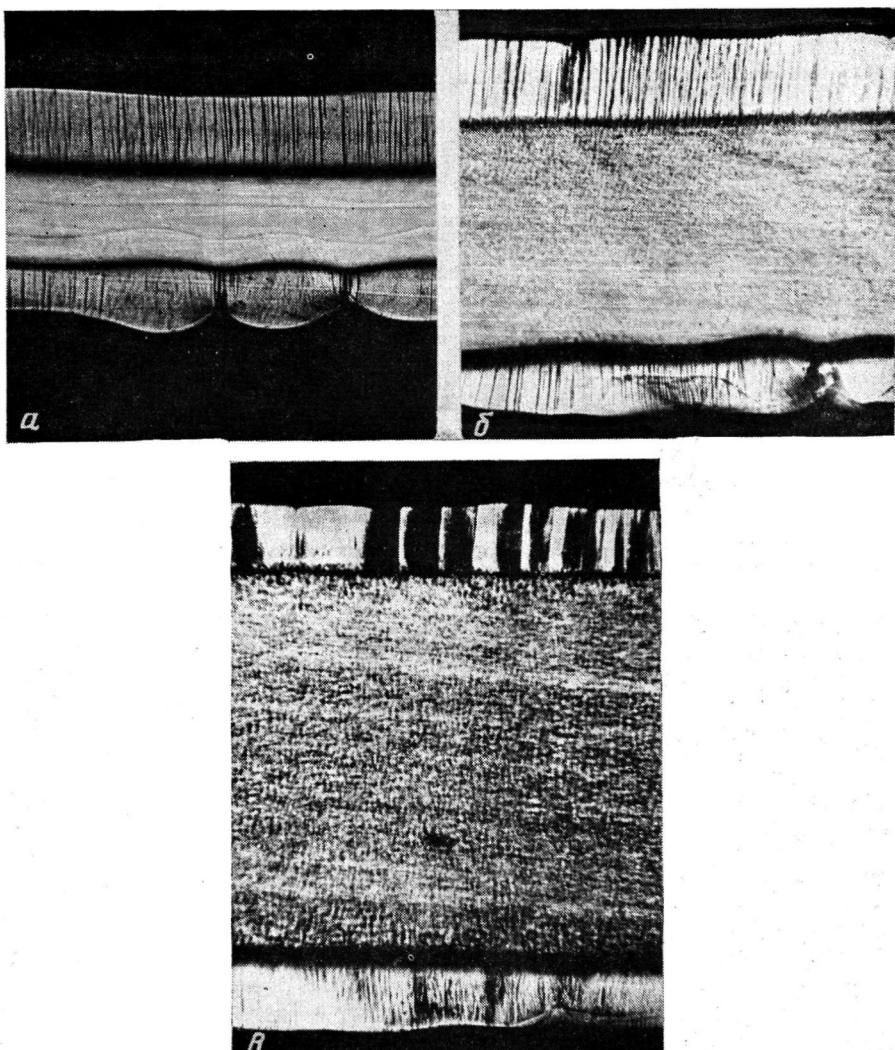


Рис. 2. Оптические микрофотографии срезов образов ПП «Moplen» с привитым ПС. Поляризованный свет; d , мкм и Δm , %: $a - 240, 168$; $b - 440, 81$; $c - 680, 61$. Температура отжига ПП 373 К, доза $3 \cdot 10^4$ Гр, время прививки 25 ч

щенных и параллельных поляроидах (рис. 1, б, г) показывает, что привитой слой по своей структуре значительно отличается от центральной непривитой области вследствие ориентации цепей в этом слое.

Оптическая анизотропия привитого слоя позволяет легко идентифицировать его даже в том случае, когда срез не окрашен (рис. 2). Характерно, что цепи в привитом слое ориентированы нормально поверхности пленки. Последнее подтверждается также изменением характера скальвания в приповерхностной (привитой) зоне, отчетливо видимым на электронных микрофотографиях (рис. 3). Отметим, что многочисленные микротреции, наблюдавшиеся в привитом слое на микрофотографиях срезов, на поверхности скола отсутствуют. Это свидетельствует о возникновении микротреций лишь на стадии получения среза. Обращает на себя внимание крайне малая протяженность переходной диффузной зоны, отделяющей привитой слой от центральной непривитой области (рис. 3, б).

Рентгенографическое изучение привитого слоя обнаруживает наличие отчетливой текстуры, подтверждающее вывод об ориентации цепей в этом слое. Анализ рентгенограмм показывает, что привитой слой включает как области (микроучастки) ПП, так и ПС, причем оптическая анизотропия привитого слоя обусловлена ориентацией лишь цепей ПП. На рентгено-

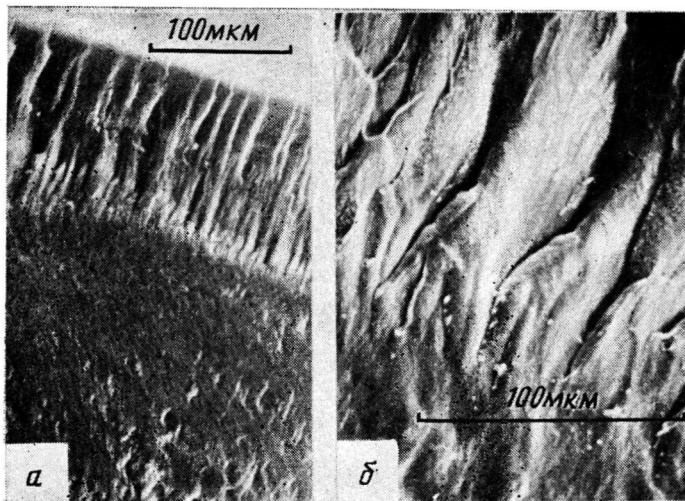


Рис. 3. Электронные микрофотографии ПП «Moplen» с привитым ПС (80%): *а* – поверхность скола, $\times 180$; *б* – фрагмент поверхности скола, $\times 1800$

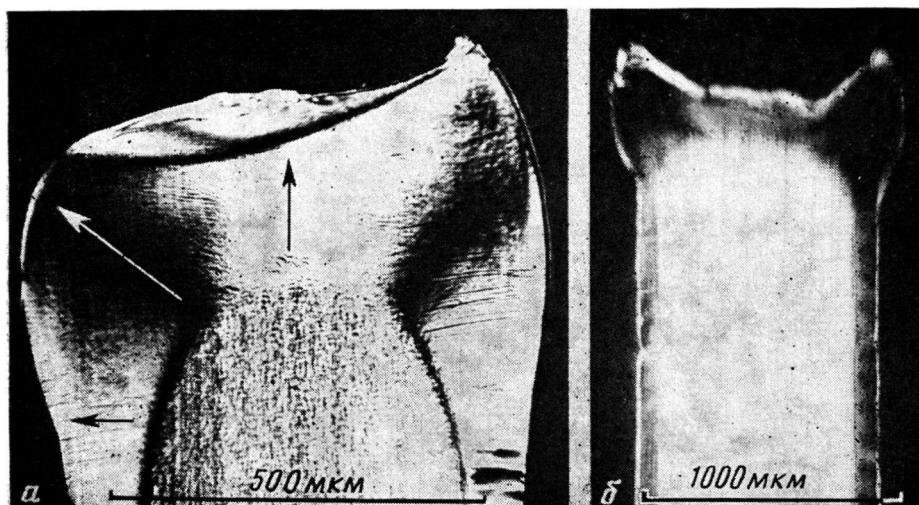


Рис. 4. Оптические микрофотографии срезов (область «ободка») образцов, приведенных на рис. 2, *б* (*а*) и рис. 1, *в* (*б*). Стрелками показаны направления главных оптических осей

граммме проявляется смесь ориентированного и изотропного ПП, угол разориентации $\phi/2=10^\circ$, что отвечает степени ориентации $\lambda=76\%$.

Другой характерной особенностью привитых образцов является то, что помимо привитого слоя, образующегося на плоской поверхности образца, по его периметру возникает «ободок», где сосредоточено значительное количество сополимера (рис. 4). Из микрофотографий видно также, что в этой зоне направление ориентации цепей постепенно меняется от нормального к поверхности пленки к тангенциальному.

Таким образом, «приповерхностная» прививка ведет в отличие от «объемной» [12] к разрушению исходной изотропной структуры в модифицированной прививкой зоне.

На рис. 5 приведены некоторые кинетические зависимости характера изменения привитого слоя и образца в целом. Из хода кривых следует, что при сравнительно небольших (в данном случае менее 20 ч) временах прививки увеличение $\Delta t'$ (мг) и Δt (%) влечет за собой рост как толщины привитого слоя¹, так и концентрации ПС (спс) в этом слое. При больших

¹ Толщиной привитого слоя здесь и далее будем называть суммарную толщину привитых слоев с обоих сторон круглого образца.

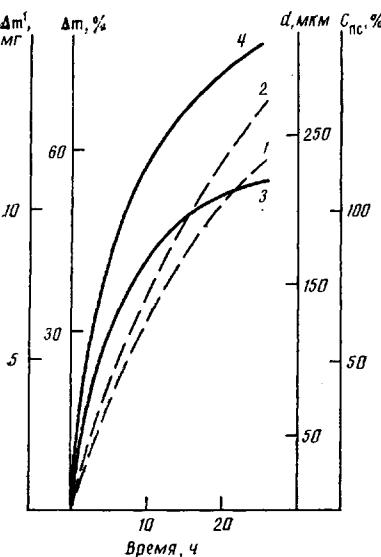


Рис. 5. Изменение параметров привитого образца (1, 2) и привитого слоя (3, 4) в зависимости от времени прививки: 1 — Δm ; 2 — $\Delta m'$; 3 — толщина привитого слоя d' ; 4 — спс. $d_{\text{пп}}$ — 390 мкм, температура отжига 373 К, доза 10^4 Гр

временах прививки толщина привитого слоя далее не увеличивается, тогда как спс продолжает возрастать.

Из данных табл. 1 следует, что для образцов с одинаковой термической предысторией (образцы 1–5) толщина привитого слоя и концентрация привитого компонента в этом слое практически не зависят от d и определяются, по-видимому, лишь условиями прививки, в данном случае дозой облучения D . Характерно, что ее увеличение от 10^4 до $3 \cdot 10^4$ Гр, практически не влияя на толщину привитого слоя, ведет к более чем двукратному возрастанию спс.

Наиболее значительный эффект наблюдается, однако, при изменении термической предыстории образца. Так, увеличение температуры отжига ПП от 373 до 433 К (серии 1 и 3) сопровождается примерно четырехкратным понижением толщины привитого слоя и десятикратным спс.

Весьма схожие результаты, в частности, близкие значения параметров привитого слоя, были получены и для сополимеров на основе ПП «Е 101 Д».

Для привитых сополимеров на основе ПЭНП (табл. 2) также характерно существование некоторой критической или «предельной» толщины исходной пленки (составляющей в данном случае ~ 300 мкм). При ее превышении толщина привитого слоя и спс далее не зависят от d (образцы 3–6). Отметим, что, хотя для образца 2 и наблюдается образование привитого слоя (рис. 1, б, г), граница между этим слоем и немодифицированной областью выражена значительно менее четко, чем для последующих образцов этой серии. Базируясь на данных табл. 2, можно, по-видимому, полагать, что распределение привитого компонента

Таблица 1

Основные параметры ПП «Moplen» с привитым ПС
(Температура отжига ПП 373 (образцы 1–5) и 433 К (образцы 6–8);
 $D=10^4$ (образцы 1, 2, 6–8) и $3 \cdot 10^4$ Гр (образцы 3–5); время прививки 25 ч)

Образец, №	d , мкм	Δm , %	$\Delta m'$, мг	Толщина привитого образца, мкм	Толщина привитого слоя, мкм	$c_{\text{ПС}}\text{-вес.}\%$
1	410	50	11,3	460	230–240	150
2	680	22	9,4	720	230–245	142
3	240	168	23,0	350	210	403
4	440	81	20,7	570	230	388
5	680	61	23,7	800	225	395
6	190	7,7	0,9	200	52	35
7	400	2,8	0,7	420	56	33,5
8	620	2,0	0,7	650	55–60	42

Таблица 2

Основные параметры образцов ПЭ с привитым ПММА

Образец, №	d , мкм	Δm , %	$\Delta m'$, мг	Толщина привитого образца, мкм	Толщина привитого слоя, мкм	c ПММА· вес. %
1	120	2040	136,8	300	—	—
2	200	292	33,5	260	~130–140	~800
3	300	130	18,6	336	196	245
4	500	50	13,2	580	185	210
5	820	31	15,2	910	203	214
6	1350	24	18,2	1386	182	218

в этом образце является промежуточным между чисто «объемным» и «приповерхностным» вариантами.

Таким образом, рассматриваемые сополимеры характеризуются в отличие от известных привитых систем [1–8] нормальной ориентацией цепей в привитом слое, наличием «ободка» привитого полимера по периметру образца, а также зависимостью ряда количественных параметров привитого слоя от термической предыстории исходной пленки. Эти особенности, по-видимому, могут быть удовлетворительно объяснены на основе представлений, развитых в работах [9, 10, 14] для описания пострадиационной прививки на «захваченных» радикалах и учитывающих помимо чисто химической стороны процесса также и специфику деформации (перестройки) исходной матрицы в результате прививки.

Согласно этим представлениям, характер прививки в значительной мере определяется напряжениями, возникающими в матрице при ее набухании в мономере и его последующей полимеризации. Перестройка матрицы под воздействием этих напряжений должна, очевидно, вести к значительному изменению исходной структуры. Предполагается, что на начальной стадии процесса реакция распространяется на некоторую глубину l ; в результате этого в модифицированных прививкой приповерхностных слоях возникают напряжения, стремящиеся растянуть пленку как в нормальном, так и в тангенциальном направлениях. Если толщина пленки сравнительно невелика, эти напряжения ведут к быстрому ее растяжению и выходу прививки на так называемую быструю стадию, на которой прививка протекает уже по всему объему образца [15]. В случае же «толстых» пленок, когда величина этих напряжений недостаточна для растяжения центральной немодифицированной зоны матрицы в тангенциальном направлении, проникновения мономера в глубинные слои матрицы не наблюдается и прививка локализуется в приповерхностной зоне. Приращение объема образца в этом случае, очевидно, может происходить лишь в направлении, нормальному его поверхности, что и обуславливает ориентацию цепей в привитом слое. Изменение характера ориентации от нормального к плоскости пленки к тангенциальному, наблюдаемое в краевой области среза, отвечающей привитому «ободку» (рис. 4), вызвано, по-видимому, изменением направления растягивающих пленку напряжений.

Можно полагать, что этот же фактор определяет и форму «ободка»: толщина привитого слоя максимальна в его краевых зонах. На эти зоны одновременно воздействуют напряжения, возникающие в привитых слоях как на фронтальной, так и на боковой поверхностях круглого образца, вследствие чего прививка в этих зонах протекает наиболее интенсивно. Отметим, что для «ободков» характерна не только большая толщина по сравнению с привитым слоем на поверхности пленки, но и более высокая концентрация привитого компонента; последнее подтверждается результатами определения концентрации ПС в центральной зоне образца ($c_{\text{ПС}}'$)², согласно которым $c_{\text{ПС}}'$ в 2–3 раза ниже «усредненных» значений $c_{\text{ПС}}$, приведенных в табл. 1.

Изложенные представления в известной степени подтверждаются данными, полученными в ряде работ [16–18], где экспериментально наблюдали перестройку структуры полимера из изотропного состояния в ориентированное при набухании в растворителе. При этом диффузионный процесс создавал ориентацию полимерных цепей в направлении, нормальному поверхности пленки. В рассматриваемом случае, очевидно, ориентационные эффекты должны быть выражены в еще большей степени из-за того, что сорбция мономера облученной пленкой сопровождается его закреплением на активных центрах матрицы.

² Значения $c_{\text{ПС}}'$ получены гравиметрически из соотношения масс участков образцов ПП одинаковой площади до и после прививки.

Существование «уровней насыщения», наблюдаемое для толщины привитого слоя и концентрации привитого компонента в этом слое при превышении некоторой критической толщины исходной пленки, по-видимому, обусловлено теми же причинами, что и так называемое ограниченное набухание [19]. Согласно работам [20, 21], во многих случаях при набухании полимера в низкомолекулярных жидкостях возникает резкая граница между уже набухшими слоями и все еще сухой центральной областью матрицы. В рассматриваемом случае, как и при ограниченном набухании, напряженный ориентированный слой, возникающий в приповерхностной зоне, стремится отрелаксировать путем перехода в более изотропное состояние. Этому препятствует сжимающее воздействие сухой середины на набухшие привитые слои. Сорбция дополнительного количества мономера и соответственно увеличение концентрации привитого компонента в привитом слое может произойти, очевидно, лишь в том случае, если возможна релаксация напряжений в этом слое и проникновение мономера в более глубинные слои матрицы. В противном случае из-за недостаточности растягивающих усилий, создаваемых напряжениями в привитых слоях, и происходит появление «уровней насыщения».

В рамках этих же представлений могут, по-видимому, быть объяснены и эффекты, связанные с термической предысторией образца. Хорошо известно [22], что отжиг закаленных пленок влечет за собой повышение степени их кристалличности, а следовательно, и жесткости (модуля Юнга). Поэтому очевидно, что при прививке к отожженным пленкам уровень напряжений, необходимый для проникновения фронта прививки на определенную глубину матрицы, будет тем выше, чем больше жесткость этой матрицы. Следовательно, увеличение ее жесткости за счет отжига должно приводить, при прочих равных условиях, к уменьшению толщины привитого слоя, что и наблюдается экспериментально (табл. 1). Равным образом большая жесткость матрицы и соответственно меньшая ее набухаемость ведут и к резкому понижению концентрации привитого компонента в этом слое.

В заключение отметим, что изучение микроатомных срезов исходных образцов показало, что их структура крайне неоднородна. В случае ПП, например, оптически пустым, несферолитным является лишь внешний приповерхностный слой, толщина которого тем меньше, чем больше толщина пленки. Однако, как следует из экспериментальных данных, именно эта область и определяет структуру и морфологию привитого слоя. При прививке же к пленкам, полученным медленным охлаждением расплава, наблюдается вне зависимости от размера сферолитов в полиолефиновой матрице совершенно иной характер морфологии привитого слоя.

ЛИТЕРАТУРА

1. Цетлин Б. Л., Власов А. В., Бабкин И. Ю. // Радиационная химия полимеров. М., 1973. С. 108.
2. Rossi C. Grafting Polymerization by Gamma-rays. Radiation Research 1966. Amsterdam, 1967.
3. Sinohara Y., Tomioka K. // J. Polymer Sci. 1960. V. 44. № 143. P. 195.
4. Dobo J., Somogyi A., Czvikovszki T. // J. Polymer Sci. C, 1963. V. 4. P. 4. P. 1173.
5. Yamakawa S. // J. Appl. Polymer Sci. 1976. V. 20. N 11. P. 3057.
6. Yamakawa F., Yamakawa S., Kato Y. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1978. V. 16. № 8. P. 1883.
7. Yamamoto F., Yamakawa S. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1980. V. 18. № 7. P. 2267.
8. Babkin J. Yu., Krasnogorov A. I., Kitaev K. N. // IV Symp. on Radiation Chem. Budapest, 1976. P. 513.
9. Миронов Н. А., Никольский В. Г. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 11. С. 2540.
10. Стырикович Н. М., Миронов Н. А., Никольский В. Г. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 4. С. 872.
11. Стырикович Н. М., Кечекьян А. С., Миронов Н. А., Никольский В. Г. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 8. С. 1751.
12. Стырикович Н. М., Кечекьян А. С., Никольский В. Г. // Получение, структура и свойства модифицированных аморфно-кристаллических термопластов. Л., 1986. С. 189.

13. Миронов Н. А., Кочергинская Л. Л., Никольский В. Г., Розенблум Н. Д. // Пласт. массы. 1975. № 1. С. 19.
14. Миронов Н. А., Никольский В. Г., Скуратова Н. В. // Химия высоких энергий. 1976. Т. 10. № 4. С. 375.
15. Ranogajec F., Drornic J., Dobo J. // Europ. Polymer J. 1970. V. 6. № 8. P. 1169.
16. Drechsel P., Hoard J. L., Long F. A. // J. Polymer Sci. 1953. V. 10. № 2. P. 241.
17. Park G. S. // J. Polymer Sci. 1953. V. 11. № 2. P. 97.
18. Crank J., Park G. S. // Trans. Faraday Soc. 1952. V. 47. P. 1072.
19. Hermans P. H. Contribution to the Physics of Cellulose Fibers. Amsterdam. 1948. P. 23.
20. Конструкционные свойства пластмасс/Под ред. Бара Э. М., 1967. С. 193.
21. Rogers C. E., Stannett V., Szwarc M. // J. Polymer Sci. 1960. V. 45. № 145. P. 61.
22. Fichera A., Zannetti R. // Makromolek. Chemie. 1975. B. 176. № 6. S. 1885.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева АН СССР

Поступила в редакцию
30.VI.1986

Институт химической физики
АН СССР

FORMATION OF THE GRAFTED LAYER IN HETEROPHASE POST-RADIATION GRAFTING TO ISOTROPIC POLYOLEFINS FILMS

Styrikovich N. M., Kechev'yan A. S., Nikol'skii B. G.

Summary

Grafting of vinyl monomers to quenched polyolefines films of the several hundreds mcm thickness is accompanied by localization of copolymer in the surface-zone with formation of the grafted layer. As a result the initial structure is destroyed up to the depth of grafting penetration. Some quantitative characteristics of the grafted layer (its thickness, the concentration of the grafted component) depend besides the sample type and grafting conditions also on annealing temperature. The proposed mechanism of grafted layer formation takes into account the role of stresses appearing in a matrix during so-called limited swelling in a monomer and the character of the matrix rearrangement under the action of these stresses.