

УДК 541.64 : 539.3

Л. П. Круль, А. П. Поликарпов, Е. И. Кондратович,  
И. Ф. Осипенко

## ПОЛУЧЕНИЕ МАКРОГЕТЕРОГЕННЫХ ПРИВИТЫХ ПЛЕНОК ПОЛИЭТИЛЕН — ПОЛИАКРИЛОВАЯ КИСЛОТА И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

Путем изменения природы и концентрации растворителя при радиационной жидкофазной прививочной полимеризации акриловой кислоты к пленкам ПЭНП получены макрогетерогенные образцы с различным концентрационным профилем распределения привитого полимера по толщине. Проведен термомеханический анализ, учитывающий это распределение.

Физико-химические свойства полимерных материалов, модифицированных методом прививочной полимеризации, зависят от параметров, которые характеризуют неоднородность распределения привитого полимера как на уровне макроскопического образца, так и на более тонком коллоидно-химическом уровне [1]. Метод радиационной прививки, наиболее приемлемый для модификации полимерных волокон и пленок, зачастую приводит к получению макрогетерогенных образцов, интерпретация свойств которых затруднена [2, 3].

Основным параметром макрогетерогенной структуры привитых полимерных материалов является концентрационный профиль распределения привитого полимера по их толщине [3–5]. Физико-химические свойства привитых пленок с различным концентрационным профилем систематически не изучались. Это осложняет разработку общих принципов модификации полимерных материалов методом радиационной прививки.

Цель настоящей работы — получение привитых макрогетерогенных пленок с различным концентрационным профилем распределения привитого полимера по толщине и изучение их термомеханических свойств.

Объектом исследования служили пленки ПЭНП, модифицированные прямой радиационной жидкофазной прививкой акриловой кислоты (АК). При выборе объекта исходили как из практической значимости системы ПЭ — привитая полиякриловая кислота (ПАК), так и из достаточной изученности макрогетерогенной структуры привитых пленок ПЭ — ПАК. Так, в работах [6–8] имеются сведения о зависимости экспериментально определенной толщины привитого слоя  $L$  в радиационно-привитых пленках ПЭ — ПАК от условий прививочной полимеризации; в работе [9] приведены концентрационные профили распределения ПАК, привитой в пленках ПЭ при использовании водного раствора мономера и соли Мора в качестве ингибитора побочного процесса гомополимеризации.

Анализ данных, приводимых в работах [6–9], показал, что величина  $L$  составляет обычно несколько десятков мкм. В связи с этим для получения макрогетерогенных привитых образцов были взяты пленки толщиной  $l=250\pm20$  мкм из ПЭНП марки 10803-020. Прививочную полимеризацию проводили в 15 и 30%-ных растворах АК в толуоле, а также в 15%-ном растворе АК в воде в присутствии соли Мора в концентрации 4 г/л. В опытах использовали АК квалификации ч., стабилизированную 0,005% *n*-метоксибензола, которую перед прививкой очищали от ингибитора вакуумной перегонкой при 349–355 К; аммоний-железо(II) сернокислый (соль Мора) квалификации х. ч., а также толуол (х. ч.) и дистиллированную воду. Образцы пленок размером 50×80 мм сворачивали в рулон и помещали в ампулу диаметром 25 мм, в которую затем добавляли 20–25 мл раствора. Ампулы продували аргоном и в токе аргона герметизировали. Облучение проводили спустя 2–3 ч после заполнения ампул при комнатной температуре (мощность дозы 1,19 Гр/с). После облучения

ампулы вскрывали, извлекали пленки, промывали их водой, а затем с целью удаления гомополимера помещали на 1 ч в разогретый до 350 К водный раствор едкого натра, после чего выдерживали в 10%-ной соляной кислоте при комнатной температуре в течение 12 ч. Пленки промывали водой и высушивали до постоянного веса. Содержание привитой ПАК в пленках  $\Delta P$  выражали в процентах от веса ПЭ. Каждое значение  $\Delta P$  – среднее из трех-шести параллельных опытов, относительная ошибка в определении  $\Delta P$  не превышала 15% с надежностью 0,90.

Характер распределения привитой ПАК по сечению пленок изучали под микроскопом РМК-05, исследуя поперечные срезы, окрашенные родамином С. Пленки окрашивали, выдерживая их в 0,5%-ном водном растворе родамина С в течение 1 ч при 358 К с последующей отмыкой при той же температуре.

Сорбционно-диффузионные характеристики пленок определяли по известной методике [10, 11]. Термомеханический анализ проводили на приборе УИП-70. Кратные сжатия получали при нагревании образцов от 293 до 673 К в воздушной среде (скорость нагревания 0,067 К/с, давление на образец 0,29 МПа). Из полученных кривых определяли температуру текучести  $T_g$  и величину деформации  $\varepsilon$  при 473 К.

Концентрационный профиль распределения привитого полимера на основании уравнений диффузионной кинетики [4, 5] определяется характеристическим параметром  $\alpha$ , который может быть рассчитан по значениям величины скорости прививочной полимеризации  $v$ , равновесной сорбции  $[M]$ , коэффициента диффузии  $D$  и толщины пленки  $l$  [12]. Зная параметр  $\alpha$ , можно определить толщину привитого слоя  $L$  [13].

Результаты расчета относительной толщины привитого слоя  $2L/l$  в пленках показывают (табл. 1), что в наших условиях прививки во всех случаях должны формироваться макрогетерогенные образцы с практически непривитым внутренним слоем. Следует также ожидать уменьшения толщины привитого слоя при увеличении концентрации АК в толуоле. Процесс прививочной полимеризации АК в водном растворе, согласно расчету, должен локализоваться в слое толщиной  $<1$  мкм.

Экспериментальное определение толщины привитого слоя подтверждает макрогетерогенность структуры полученных пленок (табл. 2). В образцах с  $\Delta P=7,1$  и 6,5%, полученных в 15 и 30%-ных растворах АК в толуоле, величины  $2L/l$  составляют 0,53 и 0,38 соответственно, что близко к расчетным значениям  $2L/l$  (табл. 1). Толщина привитого слоя уменьшается по мере увеличения концентрации АК в толуоле.

Результаты эксперимента для пленок, привитых в водном растворе мономера, плохо согласуются с расчетом. Величины  $2L/l$  при  $\Delta P$  от 4,2 до 13,5% составляют 0,27–0,40. Это отвечает толщине привитого слоя от 34

Таблица 1

Исходные данные и результаты расчета толщины привитого слоя  
в пленках ПЭНП с привитой ПАК

Растворитель	[АК], %	$v \cdot 10^3$ , моль/л·с	[M], моль/л ПЭ	$D \cdot 10^8$ , $\text{cm}^2/\text{с}$	$\alpha$	$2L/l$
Толуол	15	0,70	0,21	7,2	7,2	0,63
»	30	1,48	0,35	6,2	11,5	0,49
Вода	15	0,44	0,017	0,5	810	0,0002

Таблица 2

Характеристики пленок ПЭНП с привитой ПАК

Образец, №	$l$ , мкм	Условия и результаты прививки							Термомеханические свойства		
		растворитель	[АК], %	доза, кГр	$\Delta P$ , %	$L$ , мкм	$2L/l$	$\Delta P'$ , %	$\varepsilon$ , %	$T_g$ , К	$\varepsilon_{\text{пп}}$ , %
1	255	Толуол	15	1	7,1	67	0,53	13,5	74,4	543	51,5
2	291	»	30	0,5	6,5	55	0,38	17,2	74,9	568	33,6
3	255	Вода	15	1	4,2	34	0,27	15,7	75,7	613	10,4
4	239	»	15	2	7,7	35	0,29	30,7	65,6	613	-17,0
5	277	»	15	3	11,6	40	0,29	40,1	67,5	638	-12,0
6	209	»	15	4	13,5	48	0,40	29,4	50,2	603	-8,0

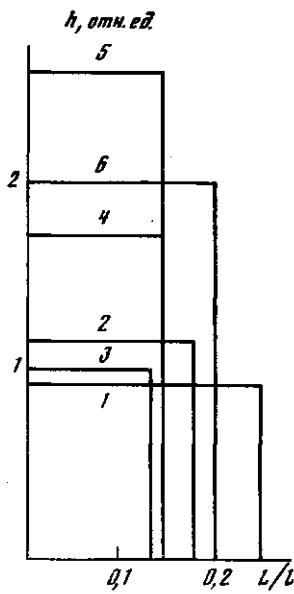


Рис. 1

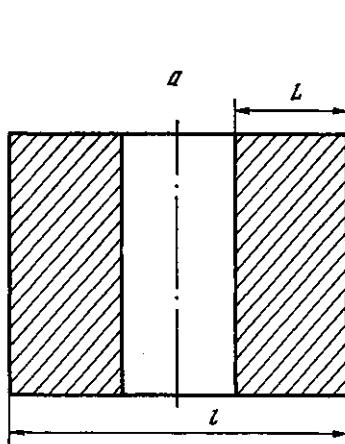


Рис. 2

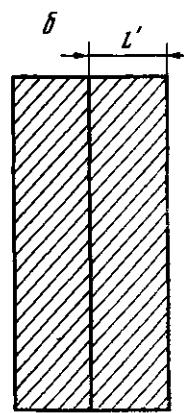


Рис. 3

Рис. 1. Схема концентрационного профиля распределения привитой ПАК по толщине пленок ПЭНП. Здесь и на рис. 2 номера кривых соответствуют номерам образцов в табл. 2

Рис. 2. Термомеханические кривые привитых пленок ПЭНП

Рис. 3. Схема, иллюстрирующая изменение толщины привитых пленок в процессе деформирования при  $T > T_{пл}^{из}$ ; а — до деформации, б — после деформации. Заштрихованные участки — привитый слой

до 48 мкм, что значительно выше расчетных данных. Несоответствие расчетных и экспериментально определенных значений толщины привитого слоя в образцах, полученных в водном растворе АК, обусловлено, по-видимому, тем, что по мере накопления привитой ПАК в поверхностном слое привитой пленки сорбционная способность данного слоя резко увеличивается. В набухшем привитом слое диффузия АК облегчается, и мономер проникает во все более удаленные от поверхности слои привитой пленки.

Зависимость величины  $2L/l$  от  $\Delta P$  для пленок, полученных в водном растворе АК, имеет немонотонный характер: при изменении  $\Delta P$  от 4,2 до 11,6% эта величина почти не изменяется, а при дальнейшем возрастании  $\Delta P$  до 13,5% резко увеличивается. Отметим также, что на окрашенных поперечных срезах пленок, полученных в водных растворах мономера,

слабая окраска наблюдается и на расстоянии от поверхности пленки, превышающем  $L$ , в то время как внутренние слои макрогетерогенных пленок, полученных в растворе мономера в толуоле, не окрашиваются вовсе.

Известно, что концентрационный профиль в привитых пленках, полученных в водных растворах АК, имеет ярко выраженный ступенчатый характер, а площадь под ним пропорциональна содержанию привитого полимера [9]. Окрашивание поперечных срезов полученных нами пленок подтверждает обрывной характер концентрационного профиля. Зная величины  $2L/l$  и  $\Delta P$ , можно рассчитать относительную высоту  $h$  концентрационного профиля (рис. 1). Для пленок, привитых в водном растворе АК, величины  $2L/l$  практически не изменяются при увеличении  $\Delta P$  от 4,2 до 11,6 %. Можно принять, что и плотность распределения ПАК в привитом слое для этих образцов оказывается пропорциональной  $\Delta P$ . Для пленок с близким  $\Delta P$ , но полученных в разных условиях (табл. 2, образцы 1, 2, 4), плотность распределения привитой ПАК в  $L$ -слое обратно пропорциональна толщине данного слоя (рис. 1).

Термомеханические кривые макрогетерогенных пленок ПЭ – ПАК (рис. 2) в отличие от кривых исходного ПЭ [8] не обнаруживают перехода в вязкотекучее состояние сразу же по достижении температуры, близкой к температуре плавления полиэтилена  $T_{пл}^{ПЭ}$ . На кривых в области температур от 370 до 530–700 К появляется практически горизонтальная площадка, соответствующая высокоэластическому состоянию ПЭ, на которой остаточная деформация  $\varepsilon$  меняется незначительно. Переход в вязкотекучее состояние реализуется лишь при  $T_p > T_{пл}^{ПЭ}$ . Величины  $T_p$  для пленок, привитых в водных растворах АК, выше, чем для пленок, привитых в растворах АК в толуоле (табл. 2).

Наиболее важной характеристикой термомеханических свойств привитых пленок ПЭ является высота площадки высокоэластичности, т. е. величина деформации  $\varepsilon$  при  $T > T_{пл}^{ПЭ}$  [8, 14]. Для макрогетерогенных пленок с близкими  $\Delta P$ , полученных в 15 и 30 %-ных растворах АК в толуоле (табл. 2, образцы 1 и 2), экспериментально определенные величины  $\varepsilon$  близки. Однако следует учитывать особенности деформации макрогетерогенных пленок, которые заключаются в том, что внутренние непривитые слои под нагрузкой деформируются полностью. Следовательно, величина  $\varepsilon$  зависит от толщины непривитого слоя. Поскольку в образце, полученном в 15 %-ном растворе АК в толуоле, непривитой слой имеет меньшую толщину, чем в образце, полученном в 30 %-ном растворе, разница в величинах  $\varepsilon$  значительно ниже, чем в образцах с равномерным распределением привитого полимера по сечению пленок, полученных в тех же условиях.

Для определения истинных значений  $\varepsilon$  в привитых слоях  $\varepsilon_p$  макрогетерогенные привитые пленки ПЭ с ПАК следует рассматривать как двухкомпонентную систему, состоящую из наружных привитых слоев, в которых привитой полимер распределен в среднем равномерно по сечению пленок и для которых  $\varepsilon \neq 100\%$ , и внутреннего непривитого слоя с  $\varepsilon = 100\%$ . Пусть до деформации толщина пленки  $l$ , а толщина привитого слоя  $L$ . Под нагрузкой при  $T > T_{пл}^{ПЭ}$  толщина привитого слоя уменьшается до  $L'$ , а внутреннего слоя до нуля (рис. 3). Деформация образца в целом  $\varepsilon$  определяется выражением

$$\varepsilon = [(l - 2L')/l] \cdot 100, \quad (1)$$

а деформация привитого слоя – выражением

$$\varepsilon_p = [(L - L')/L] \cdot 100 \quad (2)$$

Комбинируя уравнения (1) и (2), получаем

$$\varepsilon_p = \left[ 1 - l \left( 1 - \frac{\varepsilon}{100} \right) / 2L \right] \cdot 100 \quad (3)$$

Таким образом, для макрогетерогенных привитых пленок  $\varepsilon_p < \varepsilon$ . Расчет для образцов 1 и 2 (табл. 2), полученных в 15 и 30 %-ных растворах

АК в толуоле, дает величины  $\epsilon_{\text{п}}=54,5$  и 33,6 % соответственно, что отвечает величинам  $\epsilon_{\text{п}}$  в образцах с равномерным распределением привитой ПАК по сечению, полученных в растворах АК в толуоле с разной концентрацией [8, 14], если учесть, что истинное значение  $\Delta P$  в привитых слоях  $\Delta P'$  выше, чем в целом по образцу.

Для образца 3, привитого в водном растворе мономера и имеющего  $\Delta P'$ , близкое к  $\Delta P'$  образцов 1 и 2, привитых в растворах АК в толуоле, величина  $\epsilon_{\text{п}}$  составляет 10,4 %, что значительно ниже, чем для образца 1. Увеличение  $\Delta P$  при прививке в водном растворе мономера до 11,6 %, сопровождающееся увеличением высоты концентрационного профиля (рис. 1), ведет к снижению  $\epsilon_{\text{п}}$  (табл. 2). При этом величина  $\epsilon_{\text{п}}$ , рассчитанная по формуле (3), оказывается даже отрицательной. По-видимому, в случае прививки в водном растворе АК при  $\Delta P$  в интервале от 4,2 до 7,7 % достигается такая высокая плотность распределения ПАК в привитом слое, что последний практически не деформируется при данной нагрузке. Отрицательные значения  $\epsilon_{\text{п}}$  для образцов 4–6, полученные при расчете по формуле (3), скорее всего связаны с тем, что не учитывалось наличие привитой ПАК во внутренних слоях макрогетерогенных образцов, полученных при прививке в водном растворе мономера.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Круль Л. П. Гетерогенная структура и свойства привитых полимерных материалов. Минск, 1986.
2. Баттерд Г., Трегер Д. У. Свойства привитых и блок-сополимеров. Л., 1968.
3. Цетлин Б. Л., Власов А. В., Бабкин И. Ю. // Радиационная химия полимеров. М., 1973. С. 108.
4. Chandler H. W., Henley E. G., Trachtenberg E. N. // Intern. J. Appl. Rad. and Isot. 1962. V. 13. № 5. P. 239.
5. Odian G., Kruse R. L. // J. Polymer Sci. C. 1969. V. 22. P. 691.
6. Lowler J. P., Charlesby A. // Radiat. Phys. Chem. 1980. V. 15. № 5. P. 595.
7. Kaji K. // J. Appl. Polymer Sci. 1983. V. 28. № 12. P. 3767.
8. Поликарпов А. П., Осипенко И. Ф., Круль Л. П. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 5. С. 1043.
9. Сидорова Л. П., Алиев А. Д., Злобин В. Б., Чалых А. Е., Кобанов В. Я. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 7. С. 1425.
10. Гордеев Ю. М., Зайцев В. Н., Китаев Н. Н. Завод. лаб. 1978. № 7. С. 834.
11. Поликарпов А. П., Осипенко И. Ф., Круль Л. П. // Журн. прикл. химии. 1980. Т. 53. № 11. С. 2626.
12. Круль Л. П. // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 8. С. 607.
13. Круль Л. П., Поликарпов А. П., Бутовская Г. В. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 6. С. 419.
14. Круль Л. П., Поликарпов А. П., Сидорова Л. П. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 2. С. 147.

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

Институт физико-органической химии  
АН БССР

Поступила в редакцию  
12.02.88

L. P. Krul', A. P. Polikarpov, Ye. I. Kondratovich, I. F. Osipenko

#### PREPARATION OF MACROHETEROGENEOUS GRAFT POLYETHYLENE—POLYACRYLIC ACID FILMS AND STUDY OF THEIR THERMOMECHANICAL PROPERTIES

#### Summary

Macrophotocatalytic samples having various concentrational profiles of thickness distribution of grafted polymer have been prepared by radiation-induced graft polymerization of acrylic acid to LDPE films with variation of solvent nature and concentration. Thermomechanical analysis taking into account this distribution was performed.