

© 1990 г. И. В. Быкова, И. Ю. Праздникова, Е. А. Синевич,  
М. А. Брук, Г. Г. Исаева, Н. Ф. Бакеев, Э. Н. Телешов

## РАДИАЦИОННАЯ ПРИВИВКА АКРИЛАМИДА НА ПЛЕНКИ ПОЛИПРОПИЛЕНА В ВЫСОКОДИСПЕРСНОМ ОРИЕНТИРОВАННОМ СОСТОЯНИИ

Изучена кинетика пострадиационной прививки акриламида из 10%-ного раствора в ацетоне на микропористые пленки ПП с высокоразвитой внутренней поверхностью при 293 и 323 К. Использование микропористых пленок ПП вместо сплошных позволяет в десятки раз ускорить процесс прививки акриламида и получить гидрофильный композиционный материал, содержащий до 40% ПАА с равномерным распределением по сечению образца.

При вытяжке в специальных условиях многие полимеры переходят в высокодисперсное ориентированное состояние [1]. Характерной структурной особенностью таких материалов является система взаимопроникающих микропор, чередующихся с ультратонкими тяжами ориентированного полимера. Микропористые полимеры такого типа применяют в процессах фильтрации и мембранных разделений [2]. Показана также возможность получения композиционных материалов путем полимеризации мономеров (стирола, MMA) в микропорах ПЭ и изотактического ПП [3].

По аналогии с непористыми полимерами можно ожидать, что прививка мономера окажется удобным способом модификации рассматриваемых микропористых материалов. Однако переход от сплошных подложек к пористым должен влиять на процесс прививки, а значит, и на свойства получаемых материалов. В настоящей работе мы исследовали закономерности этого процесса, прививая акриламид на пленки микропористого ПП (МПП).

Для получения образцов МПП [4] использовали промышленные неориентированные пленки ПП толщиной 250 мкм. Их растягивали на воздухе на 350–400% и отжигали 1 ч в азоте при 440 К в свободном состоянии. После отжига пленок остаточная деформация составляла 90–100%, а фоторентгенограммы свидетельствовали о сохранении с-текстуры. Из этого текстурированного ПП толщиной ~150 мкм выбиралась образцы с рабочей частью 5,3×19 мм и длинными лопatkами и растягивали в направлении предварительной ориентации со скоростью 10 мм/мин. В рабочей части деформация  $\varepsilon$  достигала 70% (по меткам), а поперечное сечение изменялось менее чем на 10%, т. е. полимер там становился микропористым (МПП). Его структуру можно представить в виде взаимосвязанных микротреций шириной до 50 нм, расположенных перпендикулярно оси вытяжки [5]. Стены микротреций образованы кристаллическими ламелями и соединены фибриллами толщиной ~10 нм. Промежутки между микротрециями составляют 20–30 нм, т. е. близки к толщине кристаллических ламелей. Фибриллы внутри микротреций разделены промежутками в несколько нанометров (поперечный размер микропор).

Растянутые образцы перезажимали на рамки, так как в случае освобождения образцов их пористость существенно уменьшалась вследствие сильной усадки. Остаточная деформация составляла ~55%.

Прививку проводили методом постаффекта при 293 и 323 К после  $\gamma$ -облучения образцов дозой 30 кГр в вакууме при комнатной температуре, помещая облученный образец в 10%-ный раствор акриламида в ацетоне. Раствор заполнял микропоры менее чем за 1 мин. Через заданное время рамку с образцом извлекали из раствора, промывали ацетоном и высушивали в вакууме до постоянного веса. Затем образцы освобождали из зажимов и определяли количество ПАА в микропористой рабочей части. Для этого обрезали ее по меткам, взвешивали и определяли привес  $\Delta P/P_0$ , используя калибровочную зависимость начального веса рабочей части  $P_0$  от толщины текстурированного образца. Такой способ позволял измерять привес с абсолютной ошибкой менее 4%.

Объемную долю пор ( $W = \Delta V/V_0$ ) в МПП определяли по относительному изменению геометрических размеров рабочей части по сравнению с исходными. Измелили также сорбцию воды привитым МПП.

Кинетические кривые пострадиационной полимеризации приведены на рис. 1. Видно, что для МПП кривые зависимости количества ПАА в образце от продолжительности полимеризации имеют «запределяющийся» характер как при 293, так и при 323 К. У непористых образцов, напротив, в изученных условиях привес непрерывно увеличивался, хотя при более глубоких конверсиях также происходит резкое уменьшение скорости процесса [6]. Объем пор в исходном МПП составлял ~50% от объема ПП, и при 10%-ной концентрации раствора количество мономера в порах могло обеспечить ~5%-ный привес образца. Фактические привесы достигали 40%. Следовательно, мономер в ходе полимеризации продолжал поступать в микропоры МПП, т. е. они оставались открытыми. При этом на первых стадиях скорость накопления ПАА в МПП была намного (в 20–50 раз) выше, чем в непористом материале лопаток или в неориентированных пленках ПП толщиной 100 мкм.

Возникает вопрос, определяется ли скорость прививки акриламида иницированием полимеризации радикалами, находящимися на стенках микропор, или же прививка лимитируется процессами диффузии радикалов и мономера. Кинетические кривые (рис. 1) позволили сравнить начальные скорости полимеризации при различных температурах и оценить по уравнению Аррениуса эффективную энергию активации  $E$ .

Если бы прививка инициировалась радикалами, находящимися на стенах микропор МПП, то процесс роста цепей протекал бы в «кинетическом» режиме с энергией активации 20–25 кДж/моль [7]. Полученное для МПП значение  $E \sim 90$  кДж/моль намного превышает эту величину и близко к значениям  $E \sim 100$  кДж/моль для текстурированных лопаток и 85 кДж/моль для неориентированного ПП. Следовательно, на начальных стадиях прививки акриламида на МПП определяющую роль играют не кинетические, а диффузионные явления. При этом диффузия мономера в микропоры МПП не может лимитировать процесс, так как замена одной низкомолекулярной жидкости в микропорах на другую происходит достаточно быстро — за 5–10 мин [8].

Естественно предположить, что обнаруженное ускорение прививки обусловлено резким увеличением площади контакта мономера с матрицей в облученном ММП. В предельном случае скорость накопления ППА в пленках МПП с удельной поверхностью около 100 м<sup>2</sup>/г [8] была бы в 10<sup>4</sup> раз выше, чем для сплошных плоских пленок той же толщины (150 мкм). Реальное ускорение прививки оказалось не столь высоким.

Расхождения могли быть связаны с ускоренной гибеллю растущих радикалов в МПП, где расстояние между «каналами» для жидкости гораздо меньше толщины пленки. Известно [9], что на тонких (меньше 50 мкм) пленках ПП скорость прививки понижается при уменьшении толщины пленки. Это связывают с ускорением реакций обрыва растущих цепей, так как в объеме полимера они протекают медленнее [10], чем на поверхности или в растворе. В высокодисперсной структуре МПП влияние этих факторов должно проявляться еще заметнее. Кроме того, развитая внутренняя поверхность и большое количество «разрыхленных» переходных участков на границах кристаллит — фибрилла способствуют рекомбинации радикалов, возникших при облучении. Проводя полимеризацию в условиях, повышающих концентрацию радикалов, можно ускорить накопление ПАА в МПП. Как показали предварительные эксперименты, полимеризация под пучком при дозе всего 0,2 кГр и температуре 293 К позволяет получить МПП, содержащий ~20% ПАА. Отметим, что поры МПП перед облучением были заполнены 50%-ным раствором акриламида в этаноле. Непористые образцы в такой среде не набухали и после облучения не изменили свой вес.

Прививка ПАА существенно влияла на усадку и сорбционные свойства МПП. При освобождении из зажимов непривитого МПП усадка достигала 90% от заданной  $\epsilon$ , что уменьшало объемную долю пор  $W$  с 45–50

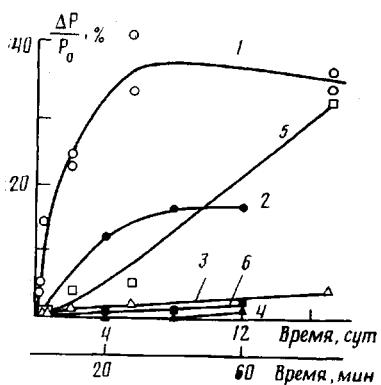


Рис. 1

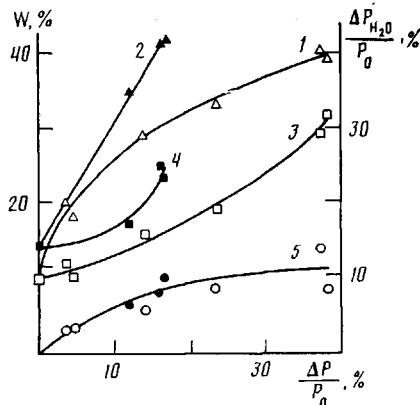


Рис. 2

Рис. 1. Кинетические кривые прививки ПАА на пленки ПП при 293 (1, 3, 5) и 323 К (2, 4, 6) для МПП (1, 2), текстурированного ПП толщиной 150 мкм (3, 4) и неориентированного ПП толщиной 100 мкм (5, 6). Для кривых 2, 4, 6 время полимеризации указано в минутах

Рис. 2. Зависимость доли пор  $W$  (1-4) и сорбции воды (5) для освобожденных образцов МПП от количества ПАА, привитого при 293 К (светлые точки) и 323 К (темные точки) до обработки водой (1, 2) и после обработки водой и сушки (3, 4)

до 5 %. После прививки усадка значительно уменьшалась и значение  $W$  оказывалось более высоким (рис. 2). При этом величина  $W$  переставала зависеть от содержания ПАА, когда оно достигало только  $\frac{3}{4}$  от максимального возможного. По-видимому, ПАА заполнял поры не полностью. Оценка показывает, что при плотности ПАА 1,35–1,40 г/см<sup>3</sup> (данные получены В. Ф. Громовым) даже в случае максимального содержания ПАА (40 %) около  $\frac{1}{3}$  объема пор в МПП должно оставаться свободным. Таким образом, ПАА играет роль упрочняющего каркаса, стабилизирующего микрофибриллярную структуру МПП.

Введение ПАА в матрицу МПП придавало ей гидрофильность. Непривитые образцы МПП при выдерживании в воде не изменяли свой вес. Привитой МПП поглощал до 14 % воды на единицу массы ПП (рис. 2, кривая 5), причем уже через 7 мин содержание воды достигало 70–90 % от максимально возможного. Десорбция воды происходила так же быстро. Максимальное количество воды в пересчете на единицу массы ПАА (до 1 : 1) сорбировалось при малых степенях прививки. При этом величина удельной сорбции воды существенно превышала значения, характерные для сплошных пленок ПП с привитым ПАА [11]. Повышенная удельная сорбция может быть связана не только с набуханием «ажурного» каркаса ПАА, но и с заполнением водой свободного пространства гидрофилизованных микропор.

В отличие от сплошных пленок привитые образцы МПП при набухании в воде давали усадку. Это соответствовало нашим предположениям. Действительно, набухание ПАА должно было разупрочнять стабилизирующий каркас, в результате чего фибриллы ПП получали возможность сокращаться. Однако усадка МПП с 30–40 % ПАА происходила не во время набухания, а при высушивании образцов. По-видимому, в таком материале набухший ПАА заполнял поры достаточно плотно и тем самым препятствовал усадке. Отметим, что набухание привитого МПП делало образцы прозрачными, причем после высушивания прозрачность сохранялась. Это свидетельствует об исчезновении светорассеивающих пустот в МПП. В таких образцах оставшийся объем пор моногонно возрастал при увеличении содержания ПАА (рис. 2, кривая 3), т. е. основную роль играло увеличение объема привитого ПАА, заполняющего микропоры. Привитой ПАА распределялся по толщине образцов сравнительно однородно, так как

водные растворы красителей давали равномерное окрашивание поперечных срезов привитого МПП.

Результаты работы показывают, что переход от сплошного ПП к МПП позволяет значительно ускорить процесс прививки и получить гидрофильный композиционный материал, содержащий до 40% ПАА, равномерно распределенного по сечению образца.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф. Высокодисперсное ориентированное состояние полимеров. М., 1984. С. 200.
2. Гойхман А. Ш., Кириченко В. И., Будницкий Г. А., Шейман А. З., Ирклей В. М., Костров Ю. А. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 2. С. 334.
3. Волынский А. Л., Лопатина Л. И., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 2. С. 398.
4. Ефимов А. В., Лапшин В. П., Фартунин В. И., Козлов П. В., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 3. С. 588.
5. Ефимов А. В., Булаев В. М., Озерин А. Н., Ребров А. В., Годовский Ю. К., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 5. С. 1013.
6. Праздникова И. Ю., Шифрина Р. Р., Павлов С. А., Брук М. А., Телешов Э. Н. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 8. С. 1631.
7. Громов В. Ф., Хомиковский П. М., Абкин А. Д. // Высокомолек. соед. Б. 1970. Т. 12. № 10. С. 767.
8. Ефимов А. В., Булаев В. М., Озерин А. Н., Ребров А. В., Годовский Ю. К., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 8. С. 1750.
9. Стырикович Н. М., Миронов Н. А., Никольский В. Г. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 4. С. 872.
10. Chen W. K. W., Friedlander H. Z. // J. Polymer. Sci. C. 1963. № 4. Р. 1195.
11. Dessouki A. M., Hegazy E.-S. A., El-Assy N. B., El-Boohy H. A. // Radiat Phys. Chem. 1986. V. 27. № 6. Р. 431.

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

Поступила в редакцию  
14.07.89

УДК 541.64:539.3

© 1990 г. М. А. Маркевич, С. И. Назаренко

#### КОРРЕЛЯЦИЯ МЕЖДУ УДАРНОЙ ВЯЗКОСТЬЮ И РАБОТОЙ РАЗРУШЕНИЯ ПРИ РАСТЯЖЕНИИ СМЕСЕЙ ЭПОКСИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ, ОТВЕРЖДЕННЫХ ДИЦИАНДИАМИНОМ

Исследованы деформационно-прочностные свойства сетчатых эпоксидных полимеров, полученных при отверждении олигомеров различной ММ и функциональности по эпоксидным группам под действием дициандиамина при 200°. Разрушение образцов происходит хрупко. Установлена корреляционная зависимость работы разрушения при растяжении с ударной вязкостью.

Широкое применение сетчатых эпоксидных полимеров как связующих в композиционных материалах обусловлено их высокими статическими прочностными свойствами, хорошей адгезией, хемостойкостью и др. Одним из существенных недостатков эпоксидных полимеров является их невысокая прочность к удару. Систематические исследования влияния свойств сеток и их структуры на ударную прочность в литературе отсутствуют, что не позволяет полностью использовать потенциальные возможности, заключенные в данном классе сетчатых полимеров. В связи с этим в данной ра-