

УДК 541(64+15) : 542.952

© 1991 г. Е. А. Синевич, А. М. Праздничный, М. А. Брук,  
Г. Г. Исаева, Э. Н. Телешов, Н. Ф. Бакеев

**РАДИАЦИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ  
N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА В КРЕЙЗАХ  
ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА**

Радиационная прививка N-винилпирролидона внутри крейзов позволяет вводить большие количества поливинилпирролидона в кристаллический ПЭТФ и равномерно распределять поливинилпирролидон по толщине пленки. Условия полимеризации влияют на строение каркаса поливинилпирролидона в крейзах, от прочности которого зависит механизм деформации композиционного материала в различных средах.

Растяжением полимеров в жидких средах можно получить материал со специфической микропористой структурой, определяемой наличием крейзов. Микропоры крейзов открыты и взаимосвязаны, поэтому их можно заполнить модифицирующим веществом как при растяжении, так и путем последующей замены исходной жидкой среды на модифицирующую [1]. Введение в крейзы мономеров с последующей полимеризацией представляется перспективным способом получения композиционных материалов [1, 2]. Как показали работы по радиационной прививке полимеров к микропористым «ядерным» фильтрам, при малом размере и большом суммарном объеме микропор характер распределения привитого полимера изменяется по сравнению со сплошными матрицами [3]. Известно также, что прививка может повышать стабильность микропористых структур [2, 4]. В настоящей работе на системе ПЭТФ – N-ванилпирролидон (ВП) исследовали возможность модификации микропористых крейзованных полимеров с применением различных способов радиационной прививки и влияние такой обработки на структуру крейзов и физико-механические свойства получаемых композиционных материалов.

В работе использовали пленки неориентированного аморфного ПЭТФ толщиной 100 мкм с  $M \sim 4 \cdot 10^4$ , содержащие ~0,1% TiO<sub>2</sub>. Материал со степенью кристалличности  $\chi \sim 40\%$  получали отжигом аморфных образцов (420 К, 1 ч, в азоте). N-ванилпирролидон очищали перегонкой. Для введения ВП в крейзы ПЭТФ неориентированные образцы с рабочей частью 5,3×18,5 мм растягивали в жидком ВП со скоростью 20 мм/мин на 100, 200 или 400%. Затем их освобождали из зажимов, переносили во влажном состоянии в ампулу для радиационной полимеризации и подвергали  $\gamma$ -облучению в насыщенных парах ВП при комнатной температуре. Серию образцов, предварительно растянутых на 100 или 200% в ВП, после полимеризации дотягивали до суммарной деформации 350% на воздухе, в воде или в бензиле со скоростью 20 мм/мин и высушивали изометрически (при постоянной длине).

Для парофазной полимеризации и пострадиационной прививки использовали образцы крейзованного кристаллического ПЭТФ с пористостью 45%, полученные вытяжкой на 100% в пропаноле и сушкой в изометрическом состоянии. При парофазной полимеризации образцы облучали при комнатной температуре в ампуле, соединенной с другой, изолированной от облучения ампулой с ВП. Для пострадиационной прививки образцы облучали дозой 10 Мрад в вакууме, заливали в закрытой ампуле винилпирролидоном и полимеризовали при 50° в течение 12 ч в отсутствие кислорода. После полимеризации образцы отмывали 1 сут водой и высушивали в вакууме до постоянного веса. Привес поливинилпирролидона  $\Delta m_{\text{пвп}}$  и водопоглощение  $\Delta m_{\text{H}_2\text{O}}$  (в процентах от веса исходного образца ПЭТФ) определяли взвешиванием с точностью не менее 5% от величины привеса. Для измерения механических свойств конечных модифицированных материалов использовали образцы в виде полосок с длиной рабочей части 20 мм, растягивая их со скоростью 10 мм/мин на воздухе с относительной влажностью 40–60%.

Выдержка неориентированного аморфного ПЭТФ в ВП приводила к сильному (до 40%) набуханию и кристаллизации полимера. Если образцы после достижения равновесной сорбции облучали в отсутствие кислорода, то при дозе 1,5 Мрад прививалось ~14% ПВП. Такой материал оказывался настолько хрупким, что невозможно было вырубить образцы для механических испытаний. Контрольные необлученные образцы после удаления ВП высушиванием удавалось растянуть на десятки процентов. По-видимому, охрупчивание было связано не только с кристаллизацией ПЭТФ и ВП, но и с процессами полимеризации и дальнейшей перестройки макроструктуры образцов при усадке во время удаления остатков ВП и гомополимера.

Предварительная ориентация аморфного ПЭТФ вытяжкой на воздухе через шейку значительно (до 22%) снижала степень набухания образцов в ВП. Привес ПВП при той же дозе 1,5 Мрад составлял ~16%. Предварительная кристаллизация ПЭТФ практически устранила набухание в ВП при комнатной температуре. Вес образцов не изменялся после месячной выдержки в ВП и облучения в парах ВП. Таким образом, радиационно-химическая полимеризация ВП в сплошных пленках ПЭТФ не дает возможности получить модифицированный материал с большим количеством привитого ПВП и хорошими механическими свойствами.

Крейзованный аморфный ПЭТФ также оказался неудобной матрицей для прививки ПВП. Подобно бензолу и другим пластифицирующим жидкостям, ВП вызывает кристаллизацию, самопроизвольное удлинение и снижение прочности крейзованных образцов [5]. Мы обнаружили, что непосредственная вытяжка в ВП с повышенной скоростью позволяет растянуть аморфный ПЭТФ через крейзы до  $\epsilon \geq 300\%$ , т. е. до образования шейки на всей рабочей части. Но и такой материал становился хрупким после высушивания или после полимеризации. Напротив, при вытяжке в ВП кристаллического ПЭТФ удалось получить стабильную систему хорошо развитых крейзов, заполненных мономером. Проведя радиационную полимеризацию ВП в такой микропористой матрице, обнаружили, что композиционный материал может содержать значительные количества ПВП. При дозе 2,1 Мрад для образцов с  $\epsilon = 100\%$  привес ПВП составлял 30–35%, а при  $\epsilon = 200$  или 400% привес достигал 55–60%. Существенно, что прививку удалось провести не только в отсутствие кислорода, но и на воздухе, хотя при этом соответствующие привесы ПВП оказались в ~2 раза меньше даже при увеличении дозы до 10 Мрад.

Распределение ПВП по образцу соответствовало перестройкам, происходящим в структуре крейзованного полимера по мере увеличения его деформации в ВП. При  $\epsilon = 100–200\%$  крейзы проходили через все поперечное сечение образца перпендикулярно оси вытяжки, и ПВП заполнила пространство между фибрillами ПЭТФ, соединявшими стенки крейзов. Сопоставление размеров и привеса показало, что после откачки в вакууме, отмычки в воде и сушки микропоры крейзов целиком заполнены ПВП. В отличие от исходного ПЭТФ композиционный материал хорошо сорбировал воду. При относительной влажности 40% водопоглощение  $\Delta m_{n,o}$  составило 2–5%, а после погружения в воду равновесное значение сорбции ( $\Delta m_{n,o} \approx 26–43\%$ ) достигалось быстро, за 2–3 мин. При этом наблюдали своеобразный механоструктурный эффект. Набухающий ПВП, расширяясь, раздвигал стенки крейзов, и длина образца увеличивалась, причем даже после нескольких циклов увлажнение – высушивание вес и длина образцов обратимо восстанавливались.

До  $\epsilon \leq 200\%$  деформация ПЭТФ в ВП осуществлялась в основном путем увеличения ширины (расстояния между стенками) крейзов. Простойки перастигнутого полимера в промежутках между крейзами утончались и начинали разрушаться по сдвиговому механизму. Слияние образующихся микрошвек приводило к переходу в шейку всей рабочей части образца при 300–400%. В такой шейке чередуются остатки крейзов, частично скомпактировавшихся при поперечном сокращении образца, и дефор-

мированный материал промежутков. Взаимное смещение отдельных участков крейзов и промежутков дает вместо их регулярного чередования микромозаичную картину. Соответственно после выдержки в водном растворе метиленового голубого (МГ) на привитых образцах при  $\epsilon \leq 200\%$  различимы под микроскопом чередующиеся голубые (ПВП в крейзах) и непрекрашенные (ПЭТФ в промежутках) поперечные слои, тогда как при  $\epsilon = 400\%$  окраска шейки кажется равномерной.

Уникальный характер распределения ПВП в крейзованных матрицах ПЭТФ обусловил специфические свойства полученных композиционных материалов. Известно, например, что для вытяжки на воздухе крейзованных полимеров со свернутыми фибрillами в крейзах характерно появление ступеньки в начальной области кривых  $\sigma - \epsilon$  [1]. Это связано с разрушением межмолекулярных контактов между распрямляющимися фибрillами, которое происходит при более низком напряжении, чем последующая вытяжка еще нерастянутых участков полимера. Такая форма кривых  $\sigma - \epsilon$  хорошо воспроизводится при повторной вытяжке на воздухе образцов ПЭТФ, растянутых на 100–200% в крейзующей жидкой среде и высущенных в свободном состоянии.

Полимеризация ВП в крейзах ПЭТФ после вытяжки на 100–200% изменяла механизм повторной вытяжки на воздухе (рис. 1). Начальная ступенька исчезала, и после достижения предела текучести  $\sigma_t$  в промежутках между крейзами возникала одна или несколько шеек. Дальнейшая вытяжка проходила при напряжении, близком к обычному для ПЭТФ напряжению стационарного развития шейки  $\sigma_{st}$  на воздухе. Это показывает, что ПВП содержится только внутри крейзов, причем жесткость сетчатого каркаса ПВП, который образуется в крейзах между фибрillами ПЭТФ, достаточно высока, чтобы препятствовать распрямлению фибрill на первых стадиях повторной вытяжки. В результате вытяжки получается материал с рельефной поверхностью (рис. 2, а), где впадины соответствуют растянутому ПЭТФ, а утолщения — крейзам с ПВП в микропорах, хорошо прокрашиваемым в МГ.

Совершенно иначе проходила вытяжка аналогичных образцов с  $\epsilon = 100–200\%$  в воде. Отметим, что после удлинения образца при увлажнении величина  $\epsilon'$  оказывалась такой же, как после усадки крейзованного образца с ПВП в порах при снятии нагрузки перед облучением. Таким образом, полимеризация фиксировала структуру образца именно в этом состоянии, а дополнительная усадка во время полимеризации, по-видимому, не происходила. После выдержки в воде образцы растягивались вначале при пониженном напряжении и без образования шеек, как при повторной вытяжке крейзованного ПЭТФ на воздухе. Очевидно, размягченный каркас ПВП позволял распрямляться частично свернутым фибрillам в крейзах, и напряжение при этом постепенно возрастало (рис. 1). Когда деформация образца достигала значений, соответствующих степени предварительной вытяжки  $\epsilon_{pr}$ , фибрillы в крейзах оказывались распрямленными. Дальнейшая вытяжка, связанная с деформацией промежутков между крейзами, происходила при меньших напряжениях  $\sigma_{st}$ , чем на воздухе. И все же образцы разрушались прежде, чем шейка успевала развиться полностью.

Добиться распространения шейки на всю рабочую часть удалось при повторной вытяжке образцов в бензоле, который не только вызывает набухание ПВП, но и является крейзующей средой для кристаллического ПЭТФ. Как в воде, деформация до  $\epsilon_{pr}$  осуществлялась путем раскрытия существующих крейзов. Дальнейшая вытяжка проходила при более низкой, чем в воде, величине  $\sigma_{st}$ , которая совпадала со значением  $\sigma_{st}$  для вытяжки неориентированного кристаллического ПЭТФ в бензоле. Если образцы растягивали в бензоле сразу (через 10 с после контакта с жидкой средой), то в начале кривых  $\sigma - \epsilon$  появлялся максимум (рис. 1). При  $\epsilon = 350\%$  вся рабочая часть оказывалась перетянутой в прозрачную шейку, белевшую при изометрической сушке. Выступы рельефа на поверхности таких образцов соответствовали крейзам, заполненным ПВП (рис. 2, б), и хорошо прокрашивались в МГ. Промежутки между пер-

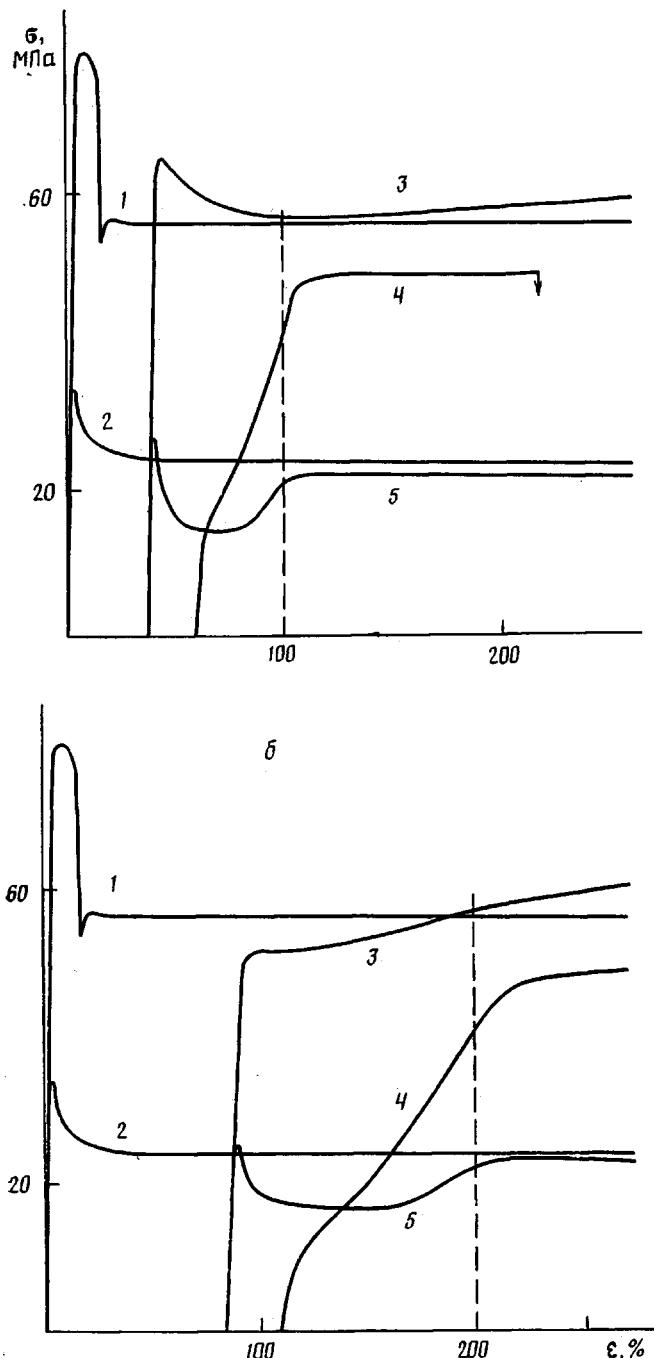


Рис. 1. Кривые растяжения образцов исходного ПЭТФ на воздухе (1) и в бензоле (2), образцов с привитым ПВП в крейзах на воздухе (3), в воде после предварительного набухания (4) или в бензоле (5). Для кривых 3–5 степень предварительной вытяжки в ВП 100 (а) и 200% (б)

вичными крейзами, вносящие основной вклад в деформацию при  $\epsilon > \epsilon_{\text{пр}}$ , соответствовали впадинам. Они оставались бесцветными при прошивании.

Механические испытания показали, что полученные композиционные материалы остаются достаточно прочными даже при значительном содержании ПВП (таблица), причем наилучшие характеристики и максимальный привес ПВП дает непосредственное растяжение ПЭТФ в ВП с последующей полимеризацией. В этом случае снижение  $\sigma_t$  и прочности

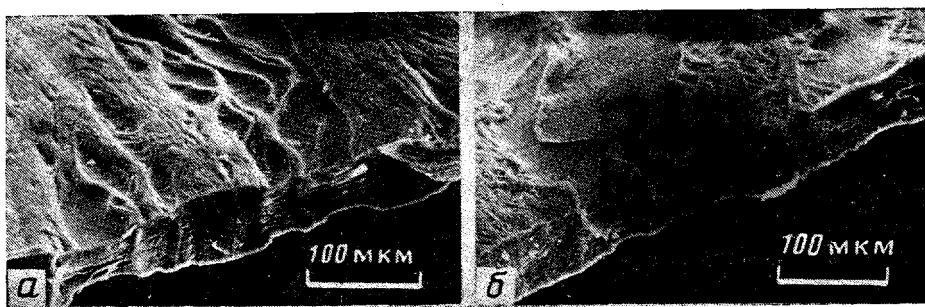


Рис. 2. Микрофотографии хрупких сколов образцов с ПВП в крейзах ( $\epsilon_{\text{пр}}=200\%$ ), дотянутых до 350% на воздухе (а) или в бензоле (б)

сти при разрыве  $\sigma_p$  (в расчете на исходное сечение) не превышало 20–30% по сравнению с образцами исходного ПЭТФ, ориентированного вытяжкой на воздухе. Более того, для композиционных образцов со сложным рельефом поверхности табличные величины  $\sigma$  и  $E_0$  (начальный модуль) занижены, так как толщина измерялась по выступам рельефа. Вид кривых растяжения оказался сходным для всех типов ориентированных образцов, представленных в таблице. Разрыв нередко сопровождался расцеплением материала вдоль оси вытяжки.

Микропористая структура крейзованных полимеров делает их удобным объектом для проведения радиационной полимеризации различными способами. Действительно, мономер может быть введен в крейзы как в процессе их образования при вытяжке, так и в заранее созданные крейзы. Однако изометрическое высушивание аморфного ПЭТФ после вытяжки в крейзующей жидкости приводит к «запечатыванию» крейзов своеобразными крышками из слипшихся фибрилл [6]. Аналогичные образцы кристаллического ПЭТФ, как оказалось, сохраняют открытопористую структуру, о чем свидетельствуют их высокая газопроницаемость ( $\sim 2 \cdot 10^{-2} \text{ см}^3/\text{см}^2 \cdot \text{ат}$  по азоту) и результаты микроскопического исследования. При погружении таких образцов в ВП жидкость быстро заполняла весь объем пор и вызывала пептизацию структуры. Это приводило к усадке образца, и остаточная деформация  $\epsilon'$  уменьшалась с 80 до 60% от величины предварительной деформации. Отметим, что высушивание в свободном состоянии приводило к практически полной усадке таких образцов ( $\epsilon' \sim 10\%$ ).

Пострадиационная полимеризация крейзованных образцов кристаллического ПЭТФ при дозе 10 Мрад позволила привить 22% ПВП. При вытяжке привитых образцов на воздухе характер деформации напоминал растяжение в воде композиционных образцов, полученных прямой полимеризацией. Шейки возникали только после достижения  $\epsilon_{\text{пр}}$ , когда заканчивалось разворачивание фибрилл в крейзах и активизировались процессы деформации промежутков. Вытяжка на воздухе образцов, заполимеризованных под пучком, сразу же приводила к образованию одной или нескольких шеек. Таким образом, привитой ПВП не препятствовал расправлению фибрилл в образцах после постполимеризации, но прямая полимеризация создавала в крейзах жесткий каркас, соизмеримый по прочности с неориентированным ПЭТФ в промежутках между крейзами.

Обнаруженные различия могли определяться неодинаковым (22 и 35%) содержанием ПВП в крейзах сопоставляемых образцов. Однако размер и вес заполимеризованных образцов показывают, что поры в них целиком заполнены ПВП как в случае прямой, так и пострадиационной прививки, т. е. меньшее содержание ПВП в образце не приводит к появлению дополнительного свободного пространства в крейзах. Различия в механических свойствах задаются, видимо, особенностями структуры и укладки макромолекул ПВП. При постполимеризации рост макрочепей инициируется радикалами, локализованными в матрице ПЭТФ.

**Физико-механические свойства ПЭТФ до и после прививки ПВП**

Условия обработки	$\sigma_t$ , МПа	$E_s$ , ГПа	$\sigma_p$ , ГМПа	$\epsilon_p$ , %	$\Delta m_{\text{ПВП}}$ , %	$\Delta m_{\text{H}_2\text{O}}$ , %
<b>Кристаллический ПЭТФ (<math>\chi \sim 40\%</math>)</b>						
Исходная пленка	80	2,0	64	400	—	—
$\epsilon = 400\%$ на воздухе	95	12,1	360	35	—	—
$\epsilon = 400\%$ в бензоле	76	4,1	250	40	—	—
$\epsilon = 400\%$ в ВП, прививка	73	3,6	190	70	59	43
$\epsilon = 100\%$ в ВП, прививка, дотяжка до $\epsilon = 350\%$ на воздухе	53	3,3	120	30	35	26
$\epsilon = 100\%$ в ВП, прививка, дотяжка до $\epsilon = 350\%$ в бензоле	52	3,4	160	65	35	26
<b>Аморфный ПЭТФ</b>						
$\epsilon = 350\%$ на воздухе, набухание в ВП, прививка	82	4,1	210	40	16	4

Условия образования радикалов в промежутках между крейзами и в фибрillах внутри крейзов можно считать сходными, поскольку ПЭТФ является кристаллическим и в фибрillах, и в промежутках. Однако поверхность фибрill намного превышает поверхность промежутков, и образование цепей ПВП должно происходить в основном на фибрillах. Следует также ожидать, что привитые макромолекулы окажутся ориентированными вдоль фибрill, как это случается в привитых слоях при использовании в качестве подложек ориентированных пленок или волокон. Все это приводит к большей линейности цепей ПВП и меньшему числу сшивок и физических зацеплений между ними, чем при полимеризации под пучком, когда образование радикалов в мономере и в растущих цепях ПВП способствует созданию трехмерного сплошного каркаса.

Газофазная полимеризация также вызывала некоторую усадку крейзованных образцов. В процессе сорбции и прививки ВП величина  $\epsilon$  снижалась с 80 до 60 %. При дозах 2 и 3,5 Мрад прививалось 3 и 8 % ПВП, причем даже в последнем случае ПВП занимал менее 15 % объема микропор в крейзах. И все же образцы прекрасно смачивались водой. Судя по привесам, вода заполняла весь объем микропор. Это косвенно указывает на сравнительно равномерное распределение привитого ПВП в крейзах, так как исходные крейзованные образцы не изменили вес даже после недельной выдержки в воде. Отметим, что вода в отличие от ВП не пептизирует внутреннюю структуру крейзов и после прививки ПВП. Даже после нескольких циклов увлажнение — высушивание усадка привитых образцов не превышала 4 %. Таким образом, агрегаты фибрill, образующиеся в крейзах во время изометрической сушки ПЭТФ и частично пептизирующиеся в процессе газофазной прививки, при удалении воды из увлажненного композиционного материала успешно противостояли действию капиллярных сил, т. е. сохраняли свою целостность. По-видимому, гидрофильный ПВП был привит на поверхности агрегатов слипшихся фибрill, а не внутри них. Вес непористого кристаллического ПЭТФ после газофазной или пострадиационной полимеризации оставался неизменным с точностью  $\pm 0,3\%$ .

Полученные результаты показывают, что использование крейзованных полимерных подложек вместо сплошных позволяет значительно увеличить содержание привитого компонента и получить его равномерное распределение по толщине пленки. Прививка ПВП на крейзованный ПЭТФ дает композиционные материалы с уникальным чередованием гидрофильных и гидрофобных участков, рельефной поверхностью, хорошо прокрашивающиеся и способные обратимо сорбировать большие количества воды. Комплекс таких свойств в сочетании с неплохими прочностными характеристиками делает перспективным применение подобных материалов в качестве искусственных кож, в текстильной промышленности и в медицине.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф. Высокодисперсное ориентированное состояние полимеров. М., 1984. 192 с.
2. Быкова И. В., Праздникова И. Ю., Синевич Е. А., Брук М. А., Исаева Г. Г., Бакеев Н. Ф., Телешов Э. Н. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 1. С. 67.
3. Кочкодан В. М., Брык М. Т., Мчедлишвили Б. В., Жигарюк Н. И. // Укр. хим. журн. 1987. Т. 53. № 1. С. 100.
4. Бабкин И. Ю., Гордеев Ю. М., Китаев К. Н. // Хим. волокна. 1970. № 3. С. 13.
5. Синевич Е. А., Праздничный А. М., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 2. С. 293.
6. Синевич Е. А., Аржаков М. С., Крыкин М. А., Тимашев С. Ф., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 5. С. 969.
7. Бабкин И. Ю., Цеглин Б. Л. // ЖВХО им. Д. И. Менделеева. 1973. Т. 18. № 3. С. 263.

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

Поступила в редакцию  
20.11.90

Ye. A. Sinevich, A. M. Prazdnichnyi, M. A. Bruk, G. G. Isaeva,  
E. N. Teleshov, N. F. Bakeev

### RADIATION-INDUCED POLYMERIZATION OF N-VINYLPYRROLIDONE IN POLYETHYLENE TEREPHTHALATE CRAZES

#### S u m m a r y

Radiation-induced grafting of N-vinylpyrrolidone inside crazes permits to introduce the large amounts of PVP into crystalline PETP and to distribute PVP equally along the film thickness. Conditions of polymerization affect the structure of PVP framework in crazes. The mechanism of the deformation of the compositional material in various media depends on the strength of this framework.