ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 1995, том 37, № 12, с. 2001 - 2006

УДК 541(15+64):539.2

О ВЛИЯНИИ МОЩНОСТИ ДОЗЫ ИЗЛУЧЕНИЯ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАДИАЦИОННО ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ

© 1995 г. С. Б. Бурухин, И. Ю. Бабкин

Филиал Научно-исследовательского физико-химического института им. Л.Я. Карпова
249020 Обнинск Калужской области

Поступила в редакцию 06.09.94 г.

Исследованы свойства радиационно привитых систем, полученных при различных мощностях доз излучения. Выявленные особенности поведения таких систем доказывают ограниченность представлений о макрогетерогенной структуре как основной характеристике, определяющей их свойства. Обсуждены особенности формирующейся при различных мощностях доз излучения микроструктуры привитого полимера и ее связь с сорбционно-диффузионным поведением радиационно привитых материалов.

Варьированием мощности дозы излучения удается получать радиационно привитые (**РП**) системы с сильно различающимся распределением привитого полимера [1], причем степень макрогетерогенности таких систем существенно отражается на их физико-химических свойствах [2]. По-видимому, это обстоятельство сформировало мнение о макрогетерогенности как определяющей причине различия свойств. Однако констатации факта различного распределения привитого полимера по сечению матрицы явно недостаточно для понимания причин различия свойств РП-систем. Более того, можно полагать, что формирующаяся макрогетерогенная структура сама по себе является следствием влияния условий радиационной прививочной полимеризации (**РПП**) на образование, рост, взаимодействие, сегрегацию привитых полимерных цепей. В результате складывающаяся микрогетерогенная структура должна существенно зависеть от условий проведения процесса РПП, в частности от такого параметра, как мощность дозы излучения R. Если это так, то особенности микрогетерогенной структуры РП-систем, связанные с плотностью их упаковки, близостью к равновесию, влиянием привитого полимера на матрицу, должны проявиться во взаимодействиях привитых систем с низкомолекулярными веществами, в частности в величинах сорбции и динамике установления сорбционных равновесий [3]. Цель настоящей работы – исследование сорбционных и диффузионных свойств РП-систем, полученных при высоких и низких мощностях дозы излучения, и выявление особенностей, связанных с различием в их структурной организации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили два типа РП-систем. Во-первых, пленки из ПЭНП с привитой ПАК при $R = 0.03$ Гр/с (образец 1) и с привитым ПАН при $R = 1.5$ Гр/с (образец 2). Распределение привитого полимера по объему в таких образцах равномерное. Во-вторых, пленки ПЭНП с привитой ПАК при $R = 55$ Гр/с (образец 3) и привитым ПАН при $R = 50$ (образец 4) и 370 Гр/с (образец 5). Микрогетерогенная структура этих пленок характеризовалась наличием двух наружных модифицированных прививкой слоев толщиной не более 10 мкм с равномерным по слою распределением привитого полимера и немодифицированным ядром ПЭНП. Характер распределения привитого полимера по сечению образца установили методом микроинтерферометрии поперечных срезов. РПП осуществляли прямым парофазным методом путем облучения пленок ПЭНП в паровой фазе мономеров при относительном давлении паров 0.9 и температуре 25°С. Для инициирования полимеризации использовали γ-излучение ^{60}Co при низких (0.03 и 1.5 Гр/с) мощностях дозы или поток ускоренных электронов при $R > 50$ Гр/с. Для модифицирования использовали пленку ПЭНП толщиной 50 мкм.

Массовую долю привитого полимера в образце с равномерным распределением ω и в модифицированном прививкой слое ω' в макрогетерогенных системах определяли из соотношений $\omega = \Delta m/(\Delta m + m_0)$ и $\omega' = \omega S_1/2S_2$, где $\Delta m = m - m_0$; m_0, m – соответственно масса немодифицированного и модифицированного образцов; S_1, S_2 – толщина пленки и модифицированного прививкой слоя.

Сорбционно-диффузионные свойства исследовали гравиметрическим методом [4]. Концентрационные зависимости коэффициентов диффузии

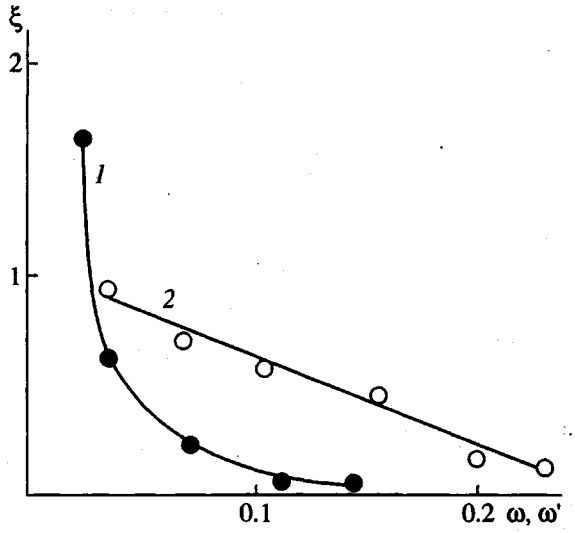

Рис. 1. Изменение влагосодержания ξ (моль H_2O/моль звеньев ПАК) от массовой доли привитого полимера в образцах 3 (*1*) и 1 ПАК (*2*).

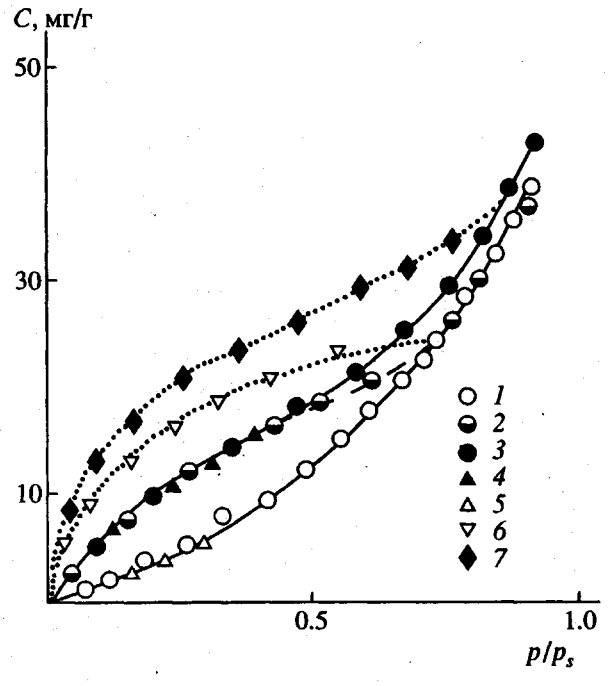

Рис. 2. Изотермы сорбции (*1* - *5*) и десорбции (*6*, *7*) *н*-пропанола в образцах 3 (*1*, *2*, *5*, *6*) и 1 (*3*, *4*, *7*) с массовой долей ПАК в модифицированном прививкой объеме ω = ω' = 0.12 в первом (*1*, *3*, *6*, *7*) и втором (*2*, *4*) сорбционных опытах; *5* – после последовательной сорбционной и термообработки при 100°С.

D изучали в режиме ступенчатого роста давления сорбата [4].

Влагосодержание РП-пленок определяли изотермическим термогравиметрическим анализом.

Механические свойства полимеров исследовали на приборе УМИВ-3.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены кривые влагосодержания образцов 1 и 3, из которых видно, что по мере накопления ПАК степень гидратации поликислоты уменьшается. Сравнение кривых *1* и *2* показывает их сильное различие: первоначально более высокая степень гидратации ПАК в образце 3 снижается резко и до меньших величин, чем в образце 1. Поскольку энергия связи в димерах карбоновых кислот вдвое выше энтальпии образования водой водородных связей, можно предполагать, что различие в поглощении образцами атмосферной влаги обусловлено различием числа связанных в димеры непосредственно в процессе РПП карбоксильных групп поликислоты.

Изотермы сорбции-десорбции *н*-пропанола образцами 1 и 3 с одинаковой массовой долей ПАК в модифицированном прививкой объеме приведены на рис. 2. Величина относительной сорбции *н*-пропанола ПЭ во всей области давлений не превышает 0.5%. Наибольшее различие формы изотерм сорбции наблюдается в первом опыте и в области низких и средних относительных давлений сорбата, когда его химический потенциал еще невелик и возмущение исходной структуры незначительно. При одинаковом суммарном количестве потенциальных центров сорбции различие изотерм отражает особенности взаимодействия и внутренней организации привитых цепей. Вогнутый тип изотермы, типичный для сорбции полярных сорбатов слабополярными сорбентами, указывает на более сильное взаимное связывание карбоксильных групп ПАК в образце 3. Как видно из рисунка, особенности сформировавшейся структуры РП-систем проявляются и в поведении образцов, прошедших сорбционную или термическую обработку.

На рис. 3 приведены концентрационные зависимости коэффициентов диффузии *н*-пропанола в образцах, изотермы сорбции которых представлены на рис. 2. Сравнение коэффициентов диффузии, найденных из начальных и конечных участков кинетических кривых сорбции, а также рассчитанных согласно работе [5] непосредственно в модифицированном прививкой слое, показало их удовлетворительное соответствие. Это позволяет описывать данную систему сорбент–сорбат единым значением *D*.

Кривые на рис. 3а демонстрируют существование сильной зависимости *D* от объемной доли φ растворенного в образце 3 пропанола, а также рост *D* после термических и сорбционных воздействий во всей области составов. Примечательно, что свойства образцов, которые хотя бы однократно были подвергнуты воздействию повышенной температуры или растворителя, зависят от последнего по времени воздействия, предшествовавшего измерениям. Это следует из сравнения

кривых *2* и *5*, а также *3* и *4*. Вернуться к значениям *D*, полученным для исходного, необработанного, материала, не удается. Этот результат указывает на необратимые изменения в структурной организации привитого образца 3, происходящие в процессе первого сорбционного или термического воздействия.

На рис. 3б приведены те же зависимости для образца 1. Обращают на себя внимание следующее: меньший масштаб изменений *D* в зависимости от φ, чем для образца 3; рост *D* и ослабление зависимости *D* от φ во втором сорбционном опыте; сопоставимость величин коэффициентов диффузии, описывающих сорбционный процесс при высоких φ, и величин *D* для образца 3, подвергнутого действию температуры или растворителя; возможность вернуться к значениям *D*, характерным для исходного материала. Как следует из диффузионно-сорбционных и нейтронографических измерений [6], в образце 1 изменения структуры, вызванные набуханием в растворителе, могут быть устранены отжигом образца при температуре стеклования ПАК.

На первый взгляд могут показаться противоречивыми существенные различия хода кривых *1* и *3* и слабая чувствительность изотерм сорбции *н*-пропанола в образце 1 к количеству сорбционных циклов (рис. 2, кривые *3* и *4*). В то время как независимость изотерм сорбции от числа сорбционно-десорбционных циклов можно рассматривать как признак обратимости вызванных набуханием структурных перестроек непосредственно в процессе удаления растворителя, изменение динамики сорбционного процесса свидетельствует о различиях структуры исходного и обработанного в растворителе образцов. Для разрешения этого противоречия изучено влияние ацетона на ход изотерм и динамику сорбции. Хотя ацетон и не является растворителем для ПАК, но хорошо сорбируется ею. Предполагается, что при малой активности этот сорбат не способен никелировать в процессе сорбции те структурные превращения, которые произошли при высоком относительном давлении. Если сделанные предположения справедливы, то совершившиеся в результате перестроек структурные превращения должны найти свое отражение как в динамике, так и в равновесных величинах сорбции. Действительно, сравнение и анализ результатов, приведенных на рис. 4 и 5, полностью подтверждают сделанные предположения.

Особенности формирования структуры РП-систем в зависимости мощности дозы излучения находят свое отражение и в изменении механических свойств материала. На рис. 6 приведены зависимости изменения начального модуля упругости образцов 1 и 3. Как видно, нарастание начального модуля упругости с увеличением массовой доли привитого полимера в образцах 3 - 5 происходит более резко, чем в образцах 1, 2. Вместе с тем после термообработки жесткость последних практически нее изменяется, тогда как у первых она необратимо падает. Учитывая результаты исследования ИК-спектров этих систем [7, 8], можно предположить, что более резкое нарастание модуля упругости в РП-системах, полученных при высоких *R*, обусловлено формированием сетки из межмолекулярных связей растущих привитых цепей. Такой вывод оказался плодотворным при разработке методов стабилизации РП-систем [9], придания им устойчивости к различным видам воздействий.

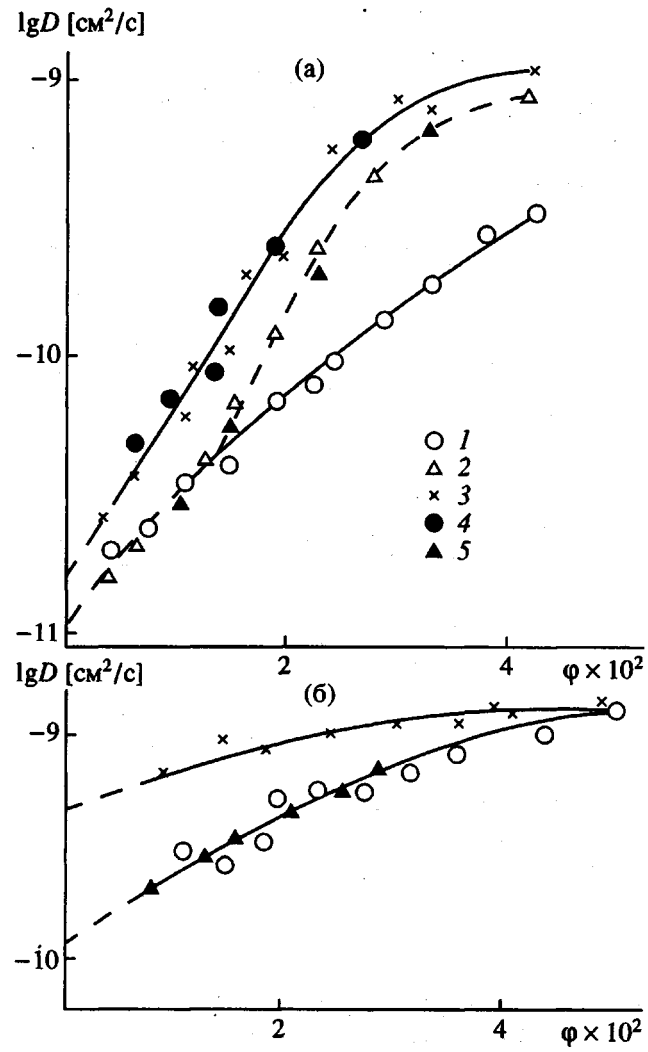

Рис. 3. Концентрационные зависимости коэффициента диффузии *D* от объемной доли φ *н*-пропанола в образцах 3 (а) и 1 (б), изотермы сорбции которых приведены на рис. 2: *1*, *2*, *5* – в первом; *3*, *4* – последующих сорбционных циклах; *2*, *4* – после термообработки при 100°С; *5* – после последовательной сорбционной и термообработки.

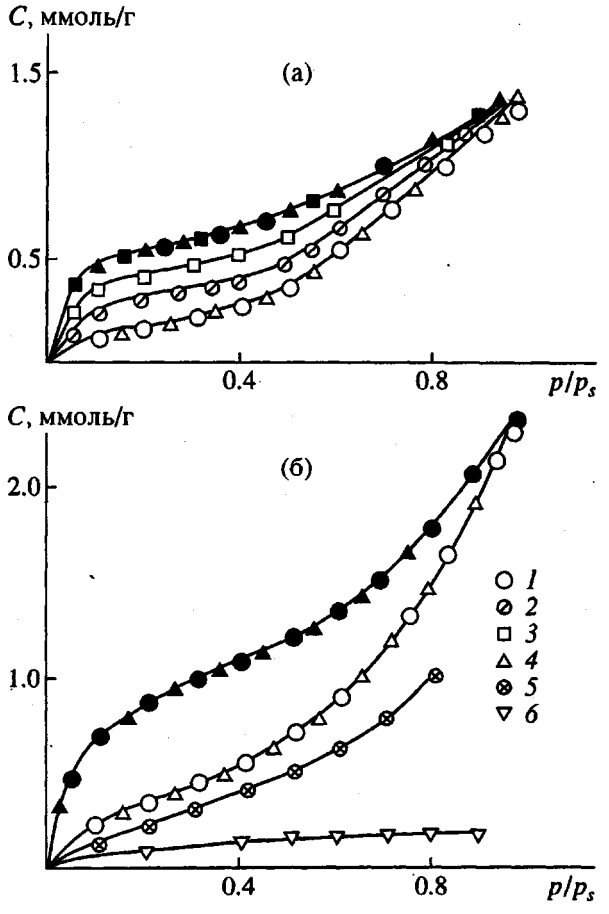

Рис. 4. Изотермы сорбции ацетона образцами 1 с массовой долей ПАК 0.26 (а) и 0.45 (б) в первом (*1*) и втором (*2*) сорбционных опытах; после обработки в жидком ацетоне (*3*), термообработки при 100°С (*4*) и термопрессования (100°С, 0.5 МПа) (*5*). Кривая *6* – сорбция в ПЭНП. Темные точки – десорбция.

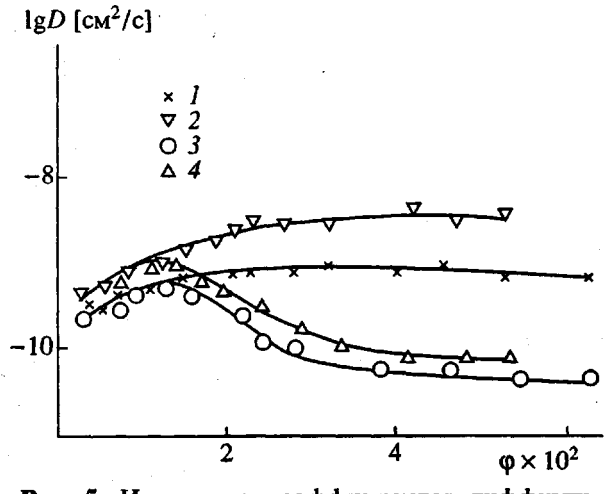

Рис. 5. Изменение коэффициентов диффузии ацетона, рассчитанных из начальных (*1*, *2*) и конечных (*3*, *4*) участков кинетических кривых сорбции, от объемной доли сорбата в образце 1 с массовой долей ПАК $\omega = 0.22$ в первом (*1*, *3*) и втором (*2*, *4*) сорбционных циклах.

Возможность перекрывания и увеличение роли межцепных взаимодействий привитых цепей обусловливает усиление взаимовлияния процессов их роста и сегрегации при высоких *R*. Очевидно, что в этом случае микрофазное разделение термодинамически несовместимых звеньев привитого полимера и матрицы непосредственно в ходе РПП должно быть существенно затруднено. Сформировавшаяся РП-система далека от состояния, отвечающего минимуму свободной энергии. Затрудненность процессов микрофазного разделения должна отразиться на взаимовлиянии компонентов РП-системы и на характере изменения свойств системы при воздействиях, разрушающих межмолекулярные взаимодействия и увеличивающих конформационную подвижность привитых цепей.

На рис. 7 показаны изотермы сорбции углеводородов в образцах ПЭНП, ПЭ–ПАК, ПЭ–ПАН в расчете на массовую долю ПЭНП, в котором преимущественно происходит их растворение [10]. Экспериментально установлено, что величины сорбции углеводородов в ПАН и ПАК не превышают 1%. Чтобы избежать неопределенностей, связанных с влиянием сшивки на сорбционные свойства ПЭ-матрицы, все РП-системы приводились к единым значениям интегральной поглощенной дозы облучения. Как видно из рисунка, существенного влияния привитой микрофазы на сорбционные процессы в матрице в системах, сформированных при малых *R*, не наблюдается. Этот результат, по-видимому, можно рассматривать как свидетельство разделенной фазовой структуры. Однако с ростом *R* снижение сорбционной способности матрицы во всей области составов происходит неаддитивно. Формирующаяся при высоких *R* надмолекулярная структура привитого полимера приводит к исключению из сорбционного процесса макромолекул подложки. Действие растворителя для привитого полимера вызывает необратимое изменение свойств РП-системы. Величины сорбции в образцах, прошедших обработку в растворителе, приближаются к аддитивным значениям, наблюдаемым для систем, полученных при низких *R*, что отчетливо видно из сравнения кривых *1* и *4*, а также *5* и *7*.

Таким образом, особенности поведения РП-систем, сформированных при различных значениях мощности дозы излучения, проявляются: 1) в различных скоростях снижения равновесного влагопоглощения образцов, а также роста начального модуля упругости с увеличением массовой доли ПП; 2) в различном характере изменений свойств в результате тепловых, сорбционных, механических и радиационных [8] воздействий, являющихся обратимыми для систем, полученных при низких *R*, и необратимыми для систем, полученных при высоких ее значениях; 3) в несовпадении значений коэффициентов

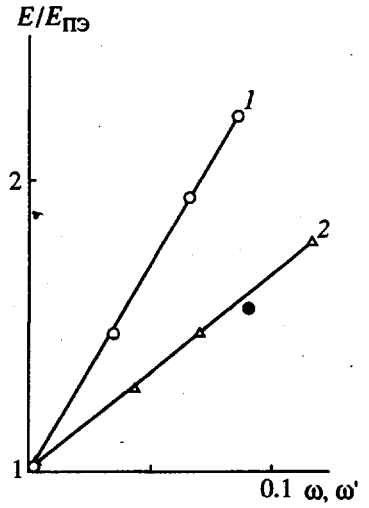

Рис. 6. Изменение величин начального модуля упругости от массовой доли привитого полимера в образцах 3 (*1*) и 1 (*2*). Темная точка – значение начального модуля упругости образца 3 после термообработки при 100°С.

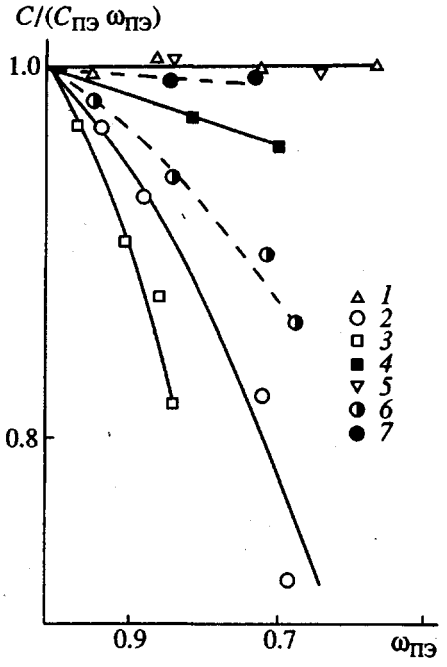

Рис. 7. Зависимость относительной сорбции паров *н*-гексана при $p/p_s = 0.16$ (*1* - *4*) и *н*-гептана при $p/p_s = 0.3$ (*5* - *7*), пересчитанной на массовую долю ПЭ в образцах 2 (*1*), 4 (*2*), 5 ПАН (*3*), образца 5 после обработки в ДМФА (*4*); 1 (*5*); 3 (*6*); образца 3 после обработки в воде (*7*) от массовой доли ПЭ ($\omega_{ПЭ}$). *C* – величина сорбции РП-системой; $C_{ПЭ}$ – величина сорбции ПЭ-матрицей.

диффузии растворителей в системах с одинаковой массовой долей привитого полимера; 4) в различном влиянии формирующихся привитых структур на сорбционные процессы в полимерематрице; 5) в качественном отличии вида изотерм сорбции растворителя для привитого полимера в первом сорбционном опыте, когда при одинаковой массовой доле привитого полимера одной и той же степени поглощения сорбата соответствуют разные величины разности химического потенциала растворителя. В рамках термодинамического подхода это означает различия в активностях полимерного компонента, обусловленные способом его образования [11].

Полученные здесь и ранее [9] результаты дают основания считать, что мощность дозы излучения влияет на характер взаимодействия, упаковку привитых цепей и позволяет формировать системы, находящиеся на разных стадиях микрофазового расслоения компонентов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Бабкин И.Ю., Бурухин С.Б., Максимов А.Ф.* // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 6. С. 964.
2. *Бурухин С.Б., Бабкин И.Ю.* Радиационно-химические методы повышения барьерных свойств пластмасс. М.: НИИТЭХим, 1987.
3. *Сефтон М., Чанг К.В.* // Новейшие инструментальные методы исследования структуры полимеров / Под ред. Кенига Дж. М.: Мир, 1982. С. 246.
4. *Малкин А.Я., Чальых А.Е.* Диффузия и вязкость полимеров: методы измерения. М.: Химия, 1979. С. 256, 261.
5. *Райченко А.И.* Математическая теория диффузии в приложениях. Киев: Наукова думка, 1981. С. 313.
6. *Агамалян М.М., Бабкин И.Ю., Бурухин С.Б., Евмененко Г.А.* // Химия высоких энергий. 1987. Т. 21. № 5. С. 418.
7. *Бурухин С.Б., Файзи Н.Х., Бабкин И.Ю., Плотников В.Г.* // Докл. АН СССР. 1989. Т. 304. № 3. С. 637.
8. *Файзи Н.Х., Бурухин С.Б., Бабкин И.Ю., Плотников В.Г.* // Докл. АН СССР. 1989. Т. 309. № 3. С. 656.
9. *Бурухин С.Б.* Дис. ... канд. хим. наук. М.: НИФХИ им. Л.Я. Карпова, 1990.
10. *Бабкин И.Ю., Красногоров А.И.* // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 8. С. 1717.
11. *Тагер А.А., Цилипоткина М.В.* // Успехи химии. 1978. Т. 47. № 1. С. 152.

The Effect of Radiation Dose on Physicochemical Properties of Radiation-Grafted Copolymers

S. B. Burukhin and I. Yu. Babkin

Karpov Institute of Physical Chemistry (Obninsk Branch)
Obninsk, Kaluzhskaya oblast', 249020 Russia

Abstract – The properties of radiation-grafted systems prepared at different radiation doses were studied. Specific features of their behavior showed a certain deficiency in our knowledge about macroheterogeneous structure as a principal factor responsible for their properties. Peculiar features of the microstructure of radiation-grafted polymers were discussed with respect to radiation doses. The correlation of microstructure with sorption and diffusion properties of radiation-grafted materials was examined.