

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

А. И. КУРИЛЕНКО, Л. П. КРУЛЬ

**УСИЛЕНИЕ ОРИЕНТИРОВАННОГО ПОЛИЭТИЛЕНА ПРИВИТЫМ  
ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛОМ**

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 5 II 1972)

Проблеме регулирования свойств полимерных ориентированных пленок и волокон методом привитой полимеризации посвящено большое число исследований, однако механизм влияния привитых полимеров на физические свойства материалов нельзя считать установленным (<sup>1, 2</sup>).

В данной работе изучено влияние привитого полиакрилонитрила (ПАН) на механические свойства полиэтилена в диапазоне температур от  $-196$  до  $300^\circ\text{C}$ , охватывающем все состояния полимеров. Цель работы — показать возможность объяснения всех особенностей механических свойств привитых ориентированных материалов, исходя из развитых ранее (<sup>2</sup>) представлений о способности привитых полимеров выполнять роль кристаллитов и активных наполнителей. Опыты проводились с пленками ПЭВП (высокой плотности) и ПЭНП (низкой плотности), с молекулярным весом  $10^5$  и  $2 \cdot 10^4$  и толщиной 40 и 100  $\mu$  соответственно.

Прививку акрилонитрила (АН) осуществляли методом радиационной постполимеризации в ПЭНП и методом облучения ПЭВП, сорбировавших равновесное количество АН, что обеспечило образование только привитых цепей ПАН, равномерно распределенных по сечению пленок. Действием  $\gamma$ -лучей в вакууме в пленках ПЭНП создавали свободные радикалы и выдерживали их в парах АН (80 мм рт. ст.) при  $20^\circ$  различное время  $\tau$  (см. табл. 1). Начальная концентрация радикалов в образцах 1—3 равна  $\sim 10^{17}$   $\text{см}^{-3}$ , следовательно, они имеют близкие концентрации привитых цепей, образующихся в первые 20—30 мин. после начала сорбции АН пленками (<sup>3</sup>), но различные молекулярно-весовые распределения ПАН (длина цепей определяется временем роста, а общая скорость прививки — числом растущих цепей). Из соотношений величин  $\tau$  и  $\Delta\rho$  (количеств ПАН, выраженных в процентах от веса ПЭ) видно (см. табл. 1), что небольшая доля особенно длинных цепей ПАН дает наибольший вклад в  $\Delta\rho$  образцов №№ 2 и 3.

Поскольку ПЭ и ПАН не растворяют АН и несовместимы термодинамически, а скорости прививки АН в ПАН на два порядка ниже, чем в ПЭ, ПАН не может образовать непрерывных по длине образцов структур. В аморфных областях должны образовываться «частицы» микрофазы ПАН (блоки), как при полимеризации АН в массе, состоящие из одной или нескольких привитых цепей (средний объем блоков  $\sim 10^6 \text{ \AA}^3$ ). Вероятно, блоки объединяются во вторичные структуры.

ПЭ ориентировали вытяжкой при  $20^\circ$  (ПЭНП) и  $95^\circ$  (ПЭВП) до и после прививки. Степень вытяжки  $\lambda$  менялась от 3 до 5. Состояние ориентированных структур в пленках изучали методами и.-к. спектроскопии в поляризованном свете ( $R$  — величина дихроичного отношения полос  $725 \text{ см}^{-1}$  ПЭ и  $2248 \text{ см}^{-1}$  ПАН), двулучепреломления ( $\Delta n$ ) и изометрического нагрева. Прочность пленок измеряли в идентичных условиях при  $150$ — $200^\circ$ ,  $20$  и  $-196^\circ$  (в жидком азоте). Методики измерений даны в (<sup>2, 4, 5</sup>). Золь-фракцию отмывали кипящим толуолом 50 час. Характерные результаты опытов приведены в табл. 1 и на рис. 1—3.

Растяжение привитых пленок при  $20$  и  $150^\circ$  сопровождается соответствующим ростом степени ориентации ПЭ (при  $\lambda = 3$   $R^{\text{по}} = 2,8$ ), но ПАН

остается изотропным ( $R_{\text{ПАН}} = 1,1$ ). Из этого следует, что вторичные структуры ПАН легко разрушаются и блоки ПАН перемещаются целиком, подобно узлам пространственной сетки, не препятствуя (даже способствуя) вытяжке ПЭ. При сопоставлении механических свойств привитых пленок необходимо учитывать объемную долю  $\phi$  ПАН в пленке, с увеличением которой растет эффект усиления ПЭ. Как видно из рис. 1, при  $-196^\circ$ , когда образцы до разрушения деформируются упруго, прочность пропорциональна  $\lambda$  ( $\lambda < 1$  при разрыве поперек оси вытяжки), причем она не зависит от  $\phi$  и предыстории образца. Вероятно уменьшение доли ПЭ в привитой пленке компенсируется усилением его при вытяжке (повышением доли нагружаемых цепей и их степени ориентации) <sup>(4)</sup>.

Таблица 1

Характеристика привитых пленок ПЭНП

| № образца | $\lambda$ | $D$ , Мрад | $\tau$ , час | $\Delta P$ , % | $\varphi$ | $\delta$ , % | Модули упругости (кг/см <sup>2</sup> ) |        |                             |                  |
|-----------|-----------|------------|--------------|----------------|-----------|--------------|----------------------------------------|--------|-----------------------------|------------------|
|           |           |            |              |                |           |              | $E_p$                                  | $E'_p$ | $E_{\text{ПН}}^{\text{ПЭ}}$ | $E_p^{\text{М}}$ |
| 1         | 1         | 3          | 0,66         | 10             | 0,075     | 60           | 4,8                                    | 5,9    | 4,1                         | 6,3              |
|           | 2,7       | 3          |              |                |           |              |                                        |        |                             |                  |
| 2         | 1         | 3          | 7,0          | 30             | 0,2       | 75           | 6,6                                    | 8,7    | 5,5                         | 15,5             |
|           | 2,7       | 3          |              |                |           |              |                                        |        |                             |                  |
| 3         | 1         | 3          | 40           | 60             | 0,34      | 60           | 8,5                                    | 13     | 6,2                         | 7,9              |
|           | 2,7       | 3          |              |                |           |              |                                        |        |                             |                  |
| 4         | 1         | 3          | 0            | 0              | 0         | 58           | 0                                      |        |                             | 3,9              |
|           | 2,7       | 3          | 0            | 0              | 0         |              |                                        |        |                             |                  |
| 5         | 1         | 30         | 0            | 0              | 0         | 75           | 3,2                                    |        |                             |                  |
| 6         | 1         | 100        | 0            | 0              | 0         |              | 8,7                                    |        |                             |                  |
| 7         | 5         | 0,6        | 1,8          | 0,02           | 0         |              | 3,1                                    |        |                             |                  |

Примечание. Релаксационные модули упругости,  $E_p$  и  $E'_p$  до и после отмывки золь-фракции,  $E_{\text{ПН}}^{\text{ПЭ}}$ ,  $E_p^{\text{М}}$  — рассчитанные из величин  $\sigma_{\text{П}}$  и  $\sigma_{\text{М}}$  на диаграмме изометрического нагрева, образец № 7 — ПЭВП.

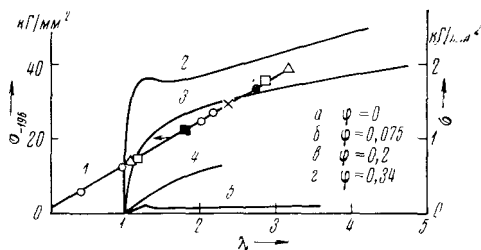
При температуре, превышающей  $T_{\text{пл}}^{\text{ПЭ}}$  на  $30-70^\circ$ , привитые пленки, как резины, обладают прочностью до  $10^3$  кг/см<sup>2</sup> и способностью обратимо деформироваться в несколько раз. Расчет релаксационного модуля упругости по уравнению  $\sigma = E_p(\lambda^2 - \lambda^{-1})$ , где  $E_p = NkT$  ( $N$  — концентрация сшивок), из результатов измерений при  $150^\circ$  равновесных напряжений при  $\lambda = 1,2 \div 1,8$  дал величины  $4,8-8,5$  кг/см<sup>2</sup> (табл. 1). Такими высокими  $E_p$  обладает ПЭ, облученный до дозы  $\sim 100$  Мрад, когда  $N \approx 10^{20}$  см<sup>-3</sup> (при  $\sim 10$  Мрад ПЭНП в расплавленном состоянии практически еще течет <sup>(6)</sup>). Поскольку в изученных образцах ПЭ  $N \leq 3 \cdot 10^{18}$  см<sup>-3</sup>, а концентрации привитых цепей менее  $10^{17}$  см<sup>-3</sup>, объяснить полученные результаты можно только допуская, что блоки ПАН усиливают ПЭ, выполняя буквально функции активных наполнителей (подобно саже в эластомерах <sup>(7)</sup>).

Таким образом, эффективность воздействия привитого ПАН на релаксационные процессы в ПЭ, обусловленная высокой удельной поверхностью блоков и стабильным и относительно равномерным распределением их по объему пленок, зависит от температуры нагружения образцов. Ниже  $T_{\text{с}}^{\text{ПЭ}}$  блоки являются инертными наполнителями. Выше  $T_{\text{с}}^{\text{ПЭ}}$  адсорбционные взаимодействия блоков ПАН с макромолекулами ПЭ способствуют их более равномерному нагружению, но на фоне сходного влияния кристаллитов это проявляется в сравнительно небольшом повышении прочности и начального модуля упругости. Только выше  $T_{\text{пл}}^{\text{ПЭ}}$  отчетливо выявляется усиливающее действие блоков, выполняющих роль кристаллитов до температуры  $220-250^\circ$ , при которых пленки становятся термопластичными из-за

резкого снижения модуля упругости блоков и взаимодействия их с ПЭ. Следовательно, блоки можно использовать для получения пленок и волокон с повышенными степенями ориентации и устойчивостью.

Результаты изучения влияния привитого ПАН на теплостойкость ориентированного ПЭ подтверждают эти заключения. При нагреве пленок в изометрическом состоянии в них проявляются напряжения, обусловленные энтропийной упругостью размороженных ориентированных структур. Величина максимальных напряжений  $\sigma_m$  зависит от концентрации шпик-вок, роль которых в исходном ПЭ выполняют кристаллиты. Они плавятся в интервале температур 100–110°, что вызывает релаксацию ориентированных структур и соответствующий спад величин  $\sigma$ ,  $\lambda$ ,  $E_p$

Рис. 1. Прочность привитых пленок. 1 — зависимость прочности при  $-196^\circ$  от степени вытяжки (черные точки — после отжига), 2–5 — диаграммы растяжения пленок при 20° (2, 3) и 160° (4, 5) — исходной (3) и привитой — с  $\varphi = 0,34$  (2, 4) и  $\varphi = 0,002$  (5) ( $\sigma$  рассчитано на начальное сечение) а —  $\varphi = 0$ ; б —  $\varphi = 0,075$ ; в —  $\varphi = 0,2$ ; г —  $\varphi = 0,34$



и разрушение образца (степень ориентации ПЭ оценивалась непосредственно по величинам  $\Delta n$ ,  $R$ ,  $\sigma_{196}$  и по усадке в свободном состоянии). В привитых пленках напряжения  $\sigma_n$  сохраняются практически на постоянном уровне до 220–250°. Расчет  $E_p^{из}$  по (4) из величин  $\sigma_m$  и  $\sigma_n$  дает значения, близкие к величинам  $E_p$ , полученным по обычной методике.

Как видно из рис. 3, привитой ПЭ в расплавленном состоянии сохраняет настолько высокую степень ориентации, что при охлаждении исходная ориентированная кристаллическая структура практически полностью восстанавливается. Эффективность влияния ПАН на ПЭВП значительно выше, чем на ПЭНП, оно проявляется уже при  $\varphi = 5 \cdot 10^{-4} - 10^{-3}$  (рис. 3), что вероятно, обусловлено различием в молекулярных весах ПЭНП и ПЭВП. При  $\varphi = 0,02$  величина двулучепреломления образца, вытянутого в 5 раз, после плавления в изометрическом состоянии (при  $T_{пл}^{ПЭ} + 30^\circ$ ) восстанавливается полностью, а  $E_p = 3,1 \text{ кг/см}^2$ , как у ПЭНП, облученного до дозы 30 Мрад (табл. 1).

Обычно прививку осуществляют в уже готовых ориентированных материалах <sup>(1)</sup>. Приведенные в табл. 1 и на рис. 1–3 данные показывают, что эффект усиления наблюдается при ориентационной вытяжке привитых пленок, а прививка в ориентированных пленках только уменьшает долю ПЭ в сечении <sup>(5)</sup>. Подбором условий вытяжки можно, вероятно, регулировать форму блоков и характер их вторичных структур, увеличивая эффект усиления.

Однако, как видно из приведенных в табл. 1 и на рисунках данных, решающее влияние на свойства материалов оказывает стадия привитой и блок-сополимеризации. Природа мономеров и условия синтеза определяют распределение блоков в аморфных микрообластях и по сечению материала, их размеры, поверхностные и объемные физико-химические свойства, т. е. основные факторы, от которых зависит усиливающее действие наполнителей <sup>(7)</sup>. Снижение молекулярной подвижности полимера матрицы в слоях, прилегающих к блокам (выражающееся в кажущемся повышении геле-фракции), вероятно, влияет на кинетику основных стадий процесса прививки (гибель радикалов, сорбцию мономеров и т. д.).

Анализ результатов изучения структуры и механических свойств ориентированных привитых пленок ПЭ в диапазоне температур, охватывающем все агрегатные состояния полимеров, доказывает возможность осуществления систематического подхода к проблеме связи между усло-

виями прививки и физическими свойствами полимерных материалов с позиций предложенного механизма усиления. В частности, с этих же позиций объясним механизм известного способа резкого повышения теплостойкости широкого круга полимеров введением полифункциональных мономеров и других реакционноспособных веществ с последующим нагреванием или облучением до крайне малых доз (<sup>8</sup>), который принято

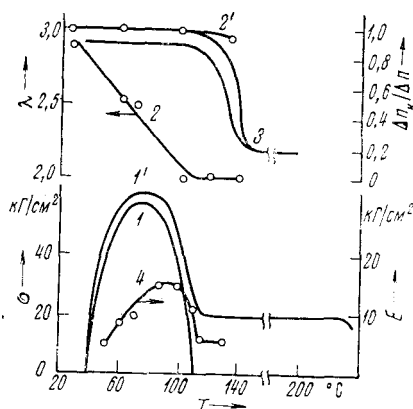


Рис. 2

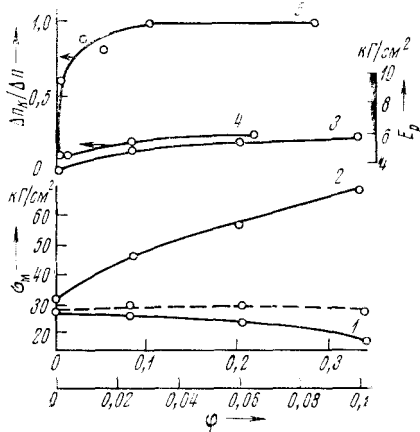


Рис. 3

Рис. 2. Влияние изометрического нагрева на ориентацию полимеров в привитых пленках. 1, 1' — диаграммы изометрического нагрева облученной до дозы 5 Мрад (1) и привитой с  $\phi = 0,2$  (1') пленок; 2, 2' — степень вытяжки (2) и остаточное двулучепреломление после прогрева привитой ( $\phi = 0,2$ ) пленки до данной температуры (2'); 3 — зависимость  $\Delta n$  от температуры в образце ПЭВП с  $\phi = 0,04$ , 4 — модуль упругости

Рис. 3. Зависимость свойств привитых пленок от объемной доли привитого полимера. 1 —  $\sigma_m$  на диаграмме изометрического нагрева пленок, вытянутых ( $\lambda = 2,7$ ) до синтеза ПАН (штриховая линия —  $\sigma_m$  в пересчете на долю ПЭ), 2 —  $\sigma_m$  на диаграмме изометрического нагрева пленок, вытянутых после синтеза ПАН ( $\lambda = 2,7$ ), 3 — релаксационный модуль, 4, 5 — остаточное двулучепреломление после прогрева до 160° ПЭНП (4) и ПЭВП (5) ( $\phi$  по нижней шкале)

рассматривать как метод сенсibilизации межмолекулярного сшивания. Вероятно, в действительности происходит привитая и гомополимеризация добавок с образованием блоков, влияющих на релаксационные процессы, так же эффективно, как и в случае прививки ПАН в пленках ПЭ.

Авторы благодарны Н. А. Платэ и В. А. Кабанову за существенные замечания при обсуждении работы.

Белорусский государственный университет  
им. В. И. Ленина  
Минск

Поступило  
25 I 1972

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Г. Баттерд, Д. У. Трегер, Свойства привитых и блок-сополимеров, М., 1970.
- <sup>2</sup> А. И. Куриленко, ДАН, 203, 1078 (1972).
- <sup>3</sup> А. И. Куриленко, В. И. Глухов, ДАН, 166, 901 (1966).
- <sup>4</sup> А. И. Куриленко, В. Н. Калинин, Докл. АН БССР, 16, 715 (1972).
- <sup>5</sup> Б. Я. Левин, А. В. Савицкий, В. П. Демичева, Механика полимеров, № 4, 591 (1967).
- <sup>6</sup> А. Чарлзби, Ядерные излучения и полимеры, М., 1962, гл. 13.
- <sup>7</sup> Усиление эластомеров, под ред. Дж. Крауса, М., 1968.
- <sup>8</sup> Э. Э. Финкель, С. С. Лещенко, Р. П. Брагинский, Радиационная химия и кабельная техника, М., 1968, стр. 122.