

10. Вечер А. А., Гусаков А. Г., Козыро А. А. Теплоемкость медно-никелевых сплавов в интервале 45—700 К. II. Термографическая установка для измерения теплоемкости методом тройного теплового моста.— Рукопись депонирована в ЕИНИТИ. № 2782-78. Деп. от 15.08.78.

11. JANAF Thermochemical Tables, 2 nd ed. U. S. Department of Commerce, NBS, Midland.— Michigan, 1971.

Поступила в редакцию
ж. 10.79.

Кафедра физической химии

УДК 678.742.2.01:541.64

Л. П. КРУЛЬ

ТЕРМОСТОЙКОСТЬ РАДИАЦИОННО-ПРИВИТЫХ ПЛЕНОК ПОЛИЭТИЛЕНА

Пленки полиэтилена (ПЭ), модифицированные радиационной прививкой теплостойких полимеров, обладают высокой механической прочностью в интервале от температуры плавления ПЭ до температуры плавления или размягчения привитого полимера [1—3], что обусловлено усилением ПЭ частицами микрофазы привитого полимера [3—5]. Однако длительная эксплуатация привитых пленок при повышенных температурах сопровождается снижением их механической прочности вследствие теплового старения. Научные основы стабилизации композиционных полимерных материалов, в частности, привитых сополимеров, до настоящего времени не разработаны, что, вероятно, обусловлено особой сложностью протекающих в них деструктивных процессов. Имеющиеся в литературе данные о деструкции привитых сополимеров ПЭ весьма немногочисленны [6—11]. В связи с этим исследование процессов термической и термоокислительной деструкции привитых сополимеров ПЭ, а также разработка эффективных способов защиты их от старения имеет важное научное и практическое значение.

Целью настоящей работы явилось исследование термостойкости пленок ПЭ, модифицированных радиационной газофазной пост-полимеризацией метилметакрилата (ММА), винилиденхлорида (ВДХ) и акрилонитрила (АН). Структура и термомеханические свойства этих материалов изучены достаточно подробно [4—6]. Известно также, что прививаемые полимеры резко отличаются от ПЭ и друг от друга по термостойкости [12]. Поэтому исследование термостойкости привитых сополимеров ПЭ с полиметилметакрилатом (ПММА), поливинилиденхлоридом (ПВДХ) и полиакрилонитрилом (ПАН) представляет несомненный интерес.

Экспериментальная часть

Опыты проводили с промышленными пленками толщиной 60 мкм из ПЭ низкой плотности марки 10802—020, молекулярная масса ПЭ M_w составляла $2 \cdot 10^4$.

Прививку ММА, ВДХ и АН в ПЭ осуществляли при комнатной температуре методом радиационной газофазной пост-полимеризации. Для этого образцы пленок облучали при остаточном давлении воздуха в реакционном сосуде 1,33 Па γ -лучами Co^{60} до дозы 1,3—3,3 Мрад, после чего через промежуток времени τ_1 , равный 20—30 мин, их помещали в пары мономера, давление которых p задавали температурой ампулы с жидким мономером. Спустя время τ_2 , равное 0,6—45 ч, пары мономера откачивали, образцы пленок извлекали и сушили на воздухе при комнатной температуре. Содержание привитого полимера, x , выражено в долях от массы привитой пленки (табл. 1).

Термостойкость исследовали на дериватографе системы Ф. Паулик, И. Паулик и Л. Эрдей. Кривые динамического термогравиметрического (ТГА), дифференциального термогравиметрического (ДТГ) и дифференциального термического (ДТА) анализа получены при следующих усло-

виях: скорость нагревания 3 град/мин, навеска образца 60 мг, чувствительность по ТГА, ДТГ и ДТА 100 мг, 1/10 и 1/5 соответственно. Измерения вели в воздушной среде. Образцы пленок измельчали на части с площадью поверхности около 1 мм², в отдельных случаях готовили механические смеси пленок ПЭ с пленкой ПММА и порошками ПВДХ или ПАН. Соответствующие гомополимеры получены при облучении жидких мономеров в вакууме.

Результаты и их обсуждение

Общее представление о термостойкости привитых пленок ПЭ дают кривые ТГА (рис. 1), которые позволяют проследить за кинетикой выделения летучих продуктов деструкции исследуемых образцов при равномерном повышении температуры. Как видно из рис. 1, выделение летучих продуктов из исходного немодифицированного ПЭ начинается при 220° С. При 355° скорость их выделения резко увеличивается, и при 480—500° разложение ПЭ практически полностью заканчивается. Из привитых пленок ПЭ с ПВДХ и ПММА летучие продукты начинают выделяться при 200 и 180° С соответственно, что на 20 и 40° С ниже по сравнению с исходным ПЭ. Летучие продукты из привитой пленки ПЭ с ПАН выделяются лишь при 290° С, т. е. на 70° С выше, чем из исходного ПЭ. Разложение привитой пленки ПЭ с ПММА заканчивается полностью при той же температуре, что и разложение исходного ПЭ (480—500° С), тогда как привитой пленки ПЭ с ПВДХ — лишь при 550° С. Разложение привитой пленки ПЭ с ПАН не завершается и при 570° С (масса твердого остатка при этой температуре составляет 25% от начальной). Следовательно, прививка ПАН повышает, а ПММА и ПВДХ, наоборот, снижает температуру начала выделения летучих продуктов из пленки ПЭ. Однако при температуре более 500° С отчетливо проявляется повышенная по сравнению с ПЭ термостойкость привитых пленок ПЭ не только с ПАН, но и с ПВДХ. В целом термостойкость привитых пленок ПЭ в зависимости от химической природы привитых цепей возрастает в ряду: ПММА < < ПВДХ < ПАН.

При анализе кривых ТГА привитых пленок необходимо учитывать, что летучие продукты могут выделяться как из цепей матрицы (привитых и непривитых), так и из цепей привитого полимера. Определить однозначно, деструкцией каких именно цепей вызвано выделение летучих продуктов, только по кривым ТГА невозможно. Однако некоторое представление о характере летучих продуктов, выделяющихся из привитых пленок ПЭ, можно получить на основании кривых ТГА соответствующих гомополимеров. Выделение летучих продуктов из ПММА, ПВДХ и ПАН начинается при 110, 140 и 130° С соответственно. При 400° С ПММА полностью разлагается, и выделение летучих продуктов из него прекращается. Разложение ПВДХ и ПАН и, соответственно, выделение летучих продуктов, не заканчивается и при 600° С. Можно считать поэтому, что снижение температуры начала выделения летучих продуктов из привитых

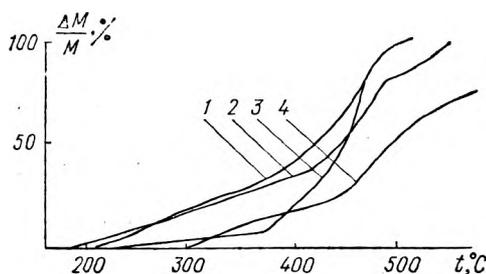


Рис. 1. Кривые ТГА ПЭ (3) и привитых сополимеров ПЭ с ПММА (1), ПВДХ (2) и ПАН (4)

Таблица 1
Условия получения привитых пленок полиэтилена

Номер образца	Доза, Мрад	Привитый полимер	τ_1 , ч	ρ , ГПА	τ_2 , ч	α
1	1,3	ПММА	0,5	14,7	0,6	0,25
2	3,3	ПВДХ	0,3	600	40	0,22
3	2,8	ПАН	0,3	119	45	0,32

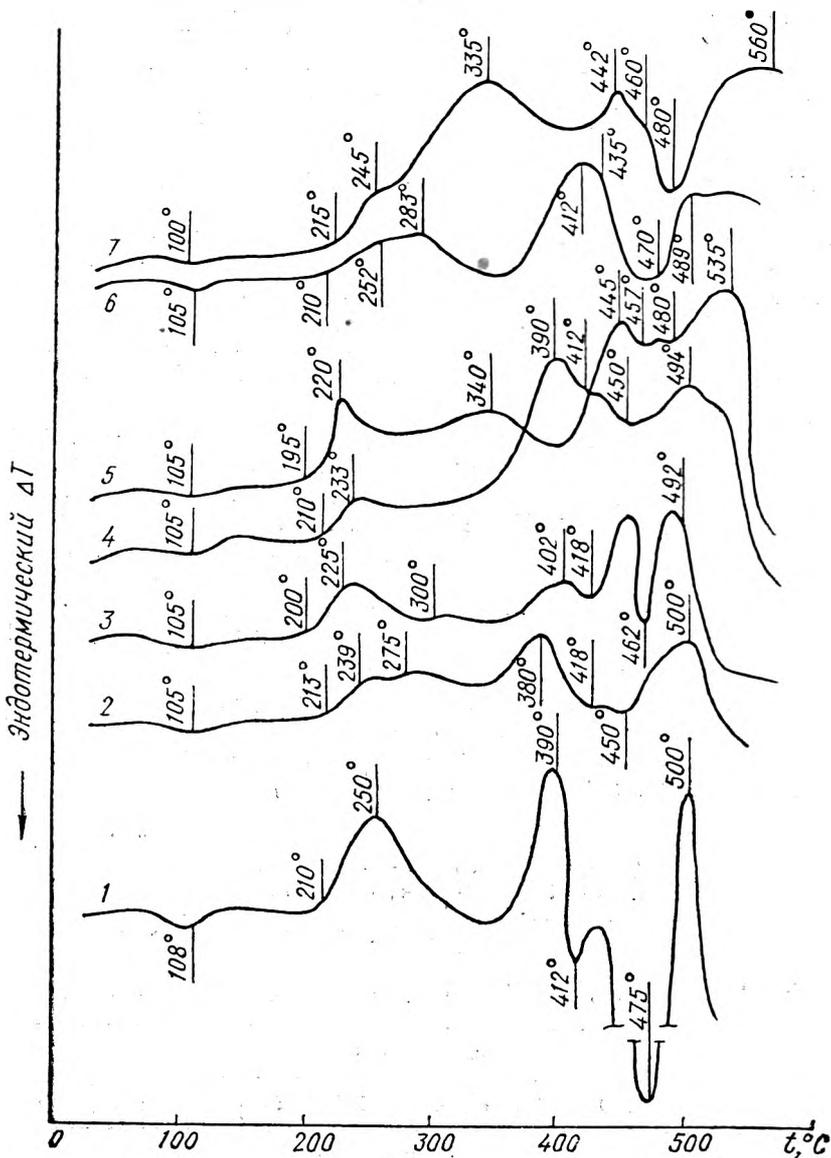


Рис. 2. Термограммы ПЭ (1), привитых сополимеров ПЭ с ПММА (3), ПВДХ (5), ПАН (7), смесей ПЭ с ПММА (2), ПВДХ (4) и ПАН (6)

пленок ПЭ с ПММА и ПВДХ по сравнению с ПЭ обусловлено разложением относительно менее термостойких привитых цепей ПММА и ПВДХ. Это предположение справедливо, если термостойкость привитых цепей не превышает термостойкости цепей соответствующих гомополимеров. В противном случае может наблюдаться возрастание температуры начала выделения летучих продуктов из привитых пленок по сравнению с соответствующими гомополимерами, что, очевидно, и наблюдается для привитого сополимера ПЭ с ПАН.

Можно допустить также, что при высоких температурах (500°С и выше), когда разложение немодифицированного ПЭ полностью заканчивается, летучие продукты образуются исключительно из цепей ПАН и ПВДХ. Однако простой количественный анализ кинетических кривых выделения летучих продуктов показывает, что, по крайней мере, в привитых пленках ПЭ и ПАН, фрагменты макромолекул ПЭ сохраняются и вносят свой вклад в выделение летучих продуктов и при температуре 500°С и выше. Действительно, масса твердого остатка после прогрева

образца привитой пленки ПЭ с ПАН до 500° С составляет 61% начальной. Поскольку содержание ПАН в привитой пленке составляет всего 32% общей массы (табл. 1), результаты ТГА означают, что твердый остаток при 500° С состоит не только из ПАН, но и из ПЭ. Следовательно, прививка ПАН повышает термостойкость макромолекул ПЭ.

Количественной характеристикой термостойкости макромолекул ПЭ в привитых пленках может быть температура начала разложения ПЭ t_n , положение которой определяется из сопоставления кривых ТГА, ДТГ и ДТА. Величина t_n соответствует началу интенсивного разложения ПЭ. Ее положение определяется по началу второго экзотермического пика на кривой ДТА ПЭ и по началу отклонения кривой ДТГ от нулевой линии. Для исходного ПЭ $t_n = 355^\circ \text{C}$. Кроме того, для характеристики термостойкости ПЭ можно использовать точки перегиба на кривых ДТГ, отвечающих максимуму скорости разложения ПЭ на I и II стадиях процесса ($t_{\text{max}}^{\text{I}}$ и $t_{\text{max}}^{\text{II}}$); температуры t_n^{\ominus} и t_k^{\ominus} , отвечающие началу и окончанию эндотермической полосы, обусловленной разложением ПЭ; температуры $t_{\text{min}}^{\text{I}}$ и $t_{\text{min}}^{\text{II}}$, отвечающие пикам той же эндотермической полосы.

Из анализа кривых ДТА исходного ПЭ, привитых сополимеров ПЭ и смесей ПЭ с ПММА, ПВДХ и ПАН (рис. 2), а также характеристик термостойкости ПЭ в этих образцах, сведенных в табл. 2, можно сделать вывод, что прививка ПММА оказывает незначительное влияние на термостойкость ПЭ, тогда как прививка ПВДХ и, особенно, ПАН, существенно повышает ее. Так, прививка ПВДХ увеличивает t_n на 45, а ПАН — на 63° С. Разложение исходного ПЭ, судя по величине t_k^{\ominus} , заканчивается при 500° С, тогда как разложение ПЭ в привитой пленке ПЭ с ПВДХ — при 535, а с ПАН — лишь при 560° С. Термостойкость ПЭ в привитых пленках оказывается значительно более высокой, чем в смесях ПЭ с соответствующими гомополимерами.

Таблица 2

Термостойкость привитых пленок ПЭ и смесей ПЭ с ПММА, ПВДХ и ПАН

Состав образца	Содержание ПЭ в образце, %	Характеристики термостойкости, °С						
		t_n	$t_{\text{max}}^{\text{I}}$	$t_{\text{max}}^{\text{II}}$	t_n^{\ominus}	t_k^{\ominus}	$t_{\text{min}}^{\text{I}}$	$t_{\text{min}}^{\text{II}}$
Исходный ПЭ								
ПЭ	100	355	400	455	390	500	412	475
Привитые сополимеры								
ПЭ-ПММА	75	355	410	455	402	492	418	462
ПЭ-ПВДХ	78	400	435	470	445	535	475	480
ПЭ-ПАН	68	418	—	470	442	560	460	480
Смеси								
ПЭ-ПММА	75	340	—	—	380	500	418	450
ПЭ-ПВДХ	78	350	—	—	390	494	412	450
ПЭ-ПАН	68	350	—	—	412	489	435	470

Повышение термостойкости ПЭ в результате прививки ПАН и ПВДХ можно объяснить, принимая во внимание микрогетерогенность структуры привитых пленок [5, 6]. При прививке ММА, ВДХ и АН в ПЭ образуется пространственная сетка, узлами которой являются частицы микрофазы привитых полимеров. В процессе старения, наряду с деструкцией

макромолекул ПЭ, изменяется и химическое строение частиц микрофазы привитого полимера. Так, в частицах микрофазы ПАН протекают процессы сшивания и циклизации; в ПВХ — дегидрохлорирования и сшивания, в ПММА — деполимеризации. В результате при температуре, отвечающей началу разложения ПЭ, частицы микрофазы ПММА уже практически отсутствуют, тогда как частицы микрофазы ПАН и ПВХ сохраняются, хотя и в измененном виде, и продолжают выполнять свою основную функцию — функцию связывания макромолекул ПЭ в пространственную сетку. Пространственная сетка в ПЭ, узлами которой являются стабильные продукты термоокислительной деструкции привитых структур, обладает более высокой термостойкостью, чем ПЭ, что является следствием более низкой по сравнению с немодифицированным ПЭ сегментальной подвижности фрагментов цепей ПЭ в сетке.

Таким образом, прививка к ПЭ мономеров, полимеры которых не разлагаются полностью при температурах, когда немодифицированный ПЭ уже разрушен, позволяет повысить термостабильность ПЭ. Вопрос о том, какое влияние оказывает прививка на протекание деструктивных процессов в ПЭ, не сопровождающихся заметным разложением основного полимера, требует дальнейшего специального исследования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Цетлин Б. Л., Власов А. В., Бабкин И. Ю.— В. кн.: Радиационная химия полимеров. М., 1973, с. 108.
2. Куриленко А. И., Круль Л. П.— Докл. АН БССР, 1972, т. 16, с. 324.
3. Куриленко А. И., Круль Л. П.— Докл. АН СССР, 1972, т. 207, с. 401.
4. Куриленко А. И., Калинин В. Н., Круль Л. П., Кот Л. Г.— Высокомолек. соед., 1974, т. А16, с. 98.
5. Куриленко А. И., Круль Л. П., Герасимов В. И.— Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геол., геогр., 1973, № 1, с. 77.
6. Куриленко А. И., Круль Л. П., Герасимов В. И., Бакеев Н. Ф.— Докл. АН СССР, 1973, т. 209, с. 144.
7. Лебо Ю. Г., Николаевская В. И., Редько Л. А., Червяцова Л. П., Шрубович В. А., Качан А. А.— В сб.: Синтез и физико-химия полимеров, вып. 11. Киев, 1972, с. 24.
8. Костылева З. А., Редько Л. А., Качан А. А., Червяцова Л. П., Шрубович В. А.— В сб.: Синтез и физико-химия полимеров, вып. 10. Киев, 1972, с. 107.
9. Мамедов Р. И., Садых-заде С. И., Рустамова Ж. О.— Пласт. массы, 1972, № 1, с. 39.
10. Мамедов Р. И., Садых-заде С. И., Рустамова Ж. О.— Пласт. массы, 1973, № 2, с. 30.
11. Рустамова Ж. О., Мамедов Р. И.— Пласт. массы, 1976, № 2, с. 31.
12. Коршак В. В. Химическое строение и температурные характеристики полимеров.— М., 1970.

Поступила в редакцию
14.01.80.

НИИ ФХП

УДК 541.64:547(256.2+538+39)

Т. С. ПРИТЫЦКАЯ, Г. В. ГУРАШ,
В. П. МАРДЫКИН, Н. М. ПОЧЕРНЯЕВ

О ПОЛУЧЕНИИ ЧЕРЕДУЮЩИХСЯ СОПОЛИМЕРОВ ДЛЯ ТЕРМОПЛАСТИЧЕСКОЙ ЗАПИСИ ИНФОРМАЦИИ

Чередующиеся сополимеры стирола и эфиров метакриловой кислоты как регистрирующий материал для термопластической записи информации обладают рядом преимуществ по сравнению с композиционными материалами и статистическими сополимерами [1]. Однако эти сополимеры характеризуются относительно высокой молекулярной массой, в то же время известно [2], что с повышением молекулярной массы полимера падает его электронная чувствительность. Кроме того, для получения чередующихся сополимеров в качестве комплексообразователя использовался пожароопасный этилалюминийсесквихлорид. Чтобы избежать указанных недостатков, нами была изучена чередующаяся сополимеризация в присутствии циклогексилалюминийсесквигбромида и его диэтилэфирата.