

УДК 678.674:539.3:536.4

И. Ф. ОСИПЕНКО, В. И. МАТИНОВИЧ, Н. Р. ПРОКОПЧУК

**ВЛИЯНИЕ ПРИВИТОЙ ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ  
НА СВОЙСТВА ОРИЕНТИРОВАННЫХ ПЛЕНОК  
ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА***(Представлено академиком АН БССР В. С. Комаровым)*

Прививка акриловой кислоты (АК) к пленкам полиэтилентерефталата (ПЭТФ) дает возможность получить материалы с высокой ионообменной емкостью [1]. Практическое использование таких материалов, например, в качестве ионоселективных мембран, требует также высокой прочности, эластичности, термической устойчивости. Для получения материалов с нужным комплексом свойств необходим выбор оптимальных условий их создания, позволяющих регулировать структуру привитого сополимера, поскольку свойства сополимера определяются не только природой компонентов, но и характером их взаимного распределения [2]. Привитой сополимер ПЭТФ—полиакриловая кислота (ПАК) изучен пока недостаточно [3—6]. Целью настоящей работы явилось изучение влияния условий прививки и характеристик исходных пленок на свойства получаемых материалов и выяснение функций ПАК при эксплуатации материалов в температурно-силовом поле.

Прививку АК на неориентированную пленку ПЭТФ производства Владимирского химического завода (ТУ 6-05-1454—71, толщина  $250 \pm 10$  мкм) инициировали термическим разложением перекиси бензоила (ПБ). Пленки погружали в 5%-ный раствор ПБ в толуоле, выдерживали в течение 15 мин, затем извлекали и после удаления толуола помещали в 15%-ный раствор АК в воде. Для подавления гомополимеризации в раствор добавляли соль Мора. Сополимеризация осуществлялась при  $80^\circ\text{C}$  в герметически закрытых сосудах в течение 6 ч. Привитые пленки отмывали от гомополимера ПАК кипящей водой до постоянной массы. Для увеличения степени прививки и достижения более равномерного распределения ПАК по сечению пленки ПЭТФ обрабатывали дихлорэтаном (ДХЭ) в течение 60 мин. Ориентацию пленок ПЭТФ до прививки осуществляли растяжением их в воде при  $80^\circ\text{C}$  до нужной кратности вытяжки  $\lambda$ . Привитые пленки, пластифицированные водой, ориентировали методом локального нагрева при  $150^\circ\text{C}$  до  $\lambda=3$ , которая для привитых пленок является предельной. Методики изучения деформационно-прочностных, термических и термомеханических свойств описаны в [5, 6]. Для определения гель-фракции ПЭТФ из привитых пленок экстрагировали дихлоруксусной кислотой при  $20^\circ\text{C}$  в течение 30 сут с последующей сушкой. Для изучения характера распределения ПАК по сечению пленки окрашивали основным красителем — родамином С, фиксирующимся на кислотных группах полимера. Поперечные срезы пленок исследовали с помощью оптического микроскопа. Статическую обменную емкость (СОЕ) определяли по ГОСТ 17552—72.

В результате прививки на вытянутую до  $\lambda=1,5$  пленку ДМ (количество привитой ПАК в процентах от массы исходного ПЭТФ) выше, чем

Деформационно-прочностные свойства и катионообменная емкость привитых пленок ПЭТФ—ПАК ( $\lambda=3$ )

Образец*	$\Delta M$ , %	$\sigma$ , кг/мм <sup>2</sup>	$\epsilon$ , %	$E$ , кг/мм <sup>2</sup>	СОЕ, мэкв/г
1	15	12,0	14	350	1,4
2	35	12,0	9	340	4,3
3	75	13,0	23	300	7,1
4	33	6,6	12	191	4,3
5	36	7,5	26	205	4,4
6	75	6,1	62	101	7,1
7	15	14,0	75	450	1,3
ПЭТФ	0	5,1	200	350	0
МК-40**	—	1,5	30	—	2,3

\* Последовательность операций при получении образцов: 1—прививка, вытяжка; 2,3—обработка ДХЭ, прививка, вытяжка; 4—вытяжка, прививка; 5, 6—вытяжка, обработка ДХЭ, прививка; 7—прививка на промышленную двуосноориентированную пленку. Образцы пластифицированы водой.

\*\* По данным [8].

при прививке на неориентированную пленку. При дальнейшем увеличении  $\lambda$  степень прививки снижается, причем величины  $\Delta M$  для исходной и обработанной ДХЭ пленок сближаются (обработка ДХЭ промышленной ориентированной пленки толщиной 35 мкм, вытянутой в 2,5 раза в двух направлениях, практически не приводит уже к увеличению  $\Delta M$  ПАК, составляющего 15%). Микроскопическое исследование поперечных срезов пленок показало, что прививка на пленку ПЭТФ, имеющую  $\lambda \leq 2$ , приводит к распределению ПАК по всему объему пленки, обработанной предварительно ДХЭ, а при  $\lambda \geq 2,5$  имеет место, судя по интенсивности окраски родамином С, повышенная концентрация ПАК в приповерхностных слоях пленок. В случае прививки на необработанную ДХЭ пленку ПАК локализуется в поверхностном слое, толщина которого зависит от  $\lambda$ , а внутренний слой, судя по срезам, остается немодифицированным. Снижение  $\Delta M$  с ростом  $\lambda$  объясняется снижением проницаемости ПЭТФ для мономера, а также для инициатора в результате вытяжки, что затрудняет прививку ПАК внутри пленок. При вытяжке до  $\lambda=1,5$ , напротив, происходит некоторое увеличение доли свободного объема в аморфных областях [7], что способствует сорбции мономера и ПБ. В результате вытяжки также уменьшается толщина пленок. В итоге  $\Delta M$  ПАК при прививке на пленки с  $\lambda$  до 1,5 несколько возрастает.

Деформационно-прочностные свойства (прочность на разрыв  $\sigma$ , удлинение при разрыве  $\epsilon$ , модуль упругости  $E$ ) и величины СОЕ пленок приведены в таблице. Рассчитанная на исходное сечение величина  $\sigma$  привитых пленок выше, чем у исходного ПЭТФ, но расчет  $\sigma$  на предразрывное сечение показывает, что значения  $\sigma$  для исходной и привитых пленок различаются меньше. В результате прививки  $\epsilon$  снижается, причем оно зависит от количества ПАК в сополимере: с ростом  $\Delta M$   $\epsilon$  образцов, полученных в одинаковых условиях, возрастает (ср. образцы 2 и 3, 5 и 6). Если прививка предшествует вытяжке, то пленки при близких значениях  $\Delta M$  имеют более высокую  $\sigma$ , чем пленки, вначале вытянутые до той же  $\lambda$ , затем привитые, однако эластичность выше у пленок, полученных по второму методу. Комплекс механических свойств наилучший при прививке на двуосноориентированную пленку (образец 7), но СОЕ в этом случае невысока. СОЕ пленок, как видно из таблицы, определяется содержанием в них ПАК и не зависит от способа получения. Таким образом, изменение последовательности операций при получении ориентированных привитых пленок ПЭТФ—ПАК позволяет получить материалы с различным в зависимости от назначения комплексом деформационно-

прочностных свойств, но все полученные пленки по прочности превосходят промышленные мембраны МК-40 (см. [8]).

На рис. 1 представлена зависимость относительной деформации пленок  $\epsilon$  от температуры при постоянном растягивающем напряжении  $20 \text{ кг/см}^2$ . Прививка на неориентированную пленку до 55% ПАК не приводит к существенному изменению теплостойкости сополимера, переход в вязкотекучее состояние происходит при  $250^\circ\text{C}$ . Но у образца с 75% ПАК течение наступает только при  $330^\circ\text{C}$ , что свидетельствует об уси-

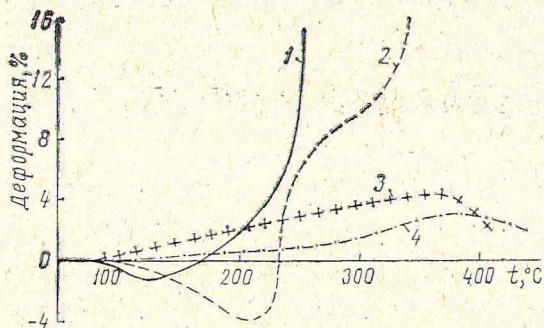


Рис. 1. Зависимость деформации растяжения пленок ПЭТФ—ПАК ( $\lambda=3$ ) от температуры: 1 — ПЭТФ, 2 — ПЭТФ+75% ПАК, 3 — ПЭТФ+49% ПАК, 4 — ПЭТФ+72% ПАК; 3, 4 — прививка на вытянутые пленки

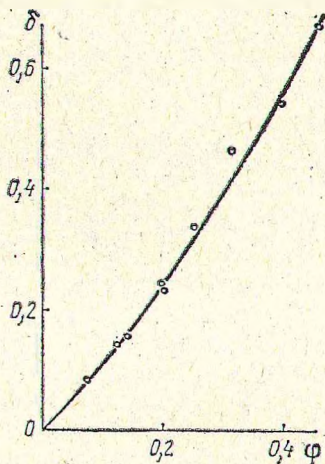


Рис. 2. Зависимость величины гель-фракции привитых пленок от содержания в них ПАК

лении межцепного взаимодействия в полимере при прививке ПАК, которое при привесе ПАК свыше 55% обеспечивает увеличение его устойчивости в температурно-силовом поле.

Иной вид имеют термомеханические кривые образцов ПЭТФ—ПАК, полученных прививкой на вытянутую ( $\lambda=3$ ) пленку. При увеличении температуры течение образцов не наступает, они сохраняют форму вплоть до термического разложения, температура которого увеличивается с ростом  $\Delta M$  ПАК. Такое различие можно объяснить характером распределения ПАК по сечению образцов. В результате прививки на ориентированные пленки фактическая концентрация ПАК в приповерхностных областях гораздо выше, чем в глубинных, и выше, чем при прививке на неориентированные пленки в случае одинаковой величины  $\Delta M$ , поскольку градиент концентрации ПАК по сечению при этом относительно невелик. Приповерхностные области обеспечивают сополимерам повышенную теплостойкость.

Зависимость величины гель-фракции  $\delta$  привитых пленок от содержания в них ПАК представлена на рис. 2. Доля гель-фракции при отсутствии межцепных связей (сшивки) должна линейно возрастать с ростом массовой доли ПАК в сополимере  $\phi$ . Однако разница между  $\delta$  и  $\phi$  увеличивается более значительно с ростом степени прививки, что также указывает на усиление межмолекулярного взаимодействия в пленках.

На основании сопоставления ряда физических и физико-химических свойств сополимеров ПЭТФ—ПАК можно сделать вывод, что прививка ПАК приводит к образованию в материале пространственной сетки физической природы. Прочность этой сетки зависит от концентрации частиц ПАК, армирующих материал, а также ее градиента.

## Summary

The study was carried out to investigate the deformability, strength and heat resistance of graft polyethyleneterephthalate — polyacrylic acid copolymers as a function of succession of grafting and orientation procedures during the production process.

## Литература

1. Осипенко И. Ф., Мартинович В. И. А. с. 887581 (СССР).— Бюл. изобрет., 1981, № 45.
2. Куриленко А. И.—ДАН СССР, 1972, т. 203, № 5, с. 1078—1081.
3. Баттерд Г., Трегер Д. Свойства привитых и блок-сополимеров.— Л.: Химия, 1970.— 216 с.
4. Huglin M. V., Zlatev V. V.—Europ. Polym. J., 1974, vol. 10, N 2, p. 199—203.
5. Мартинович В. И., Осипенко И. Ф., Батура Л. Н., Прокопчук Н. Р.—Весті АН БССР. Сер. хім. навук, 1981, № 4, с. 86—90.
6. Осипенко И. Ф., Мартинович В. И., Прокопчук Н. Р., Батура Л. Н.—ДАН БССР, 1982, т. 26, № 2, с. 151—154.
7. Lasko V., Galanski M.—Faserforsch. u. Textiltechn., 1963, Bd 14, N 2, S. 68—70.
8. Ионитовые мембраны. Грануляты. Порошки. Каталог.— М.: НИИТЭХИМ, 1977.— 32 с.

*Институт физико-органической химии  
АН БССР*

*Поступило 31.01.84*