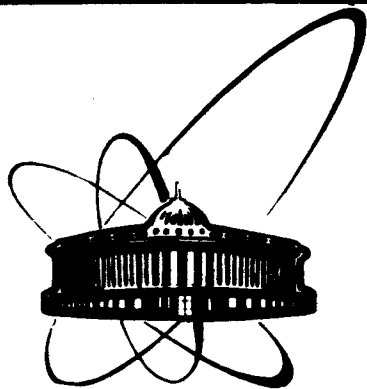


88-549



ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА

Ж 74

18-88-549 e

Н.И.Житарюк, П.А.Загорец*, В.И.Кузнецов

ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЭФФЕКТЫ
В ПРОЦЕССЕ РАДИАЦИОННОЙ ПРИВИВОЧНОЙ
ПОСТПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА
НА ПОРИСТОЙ ПЛЕНКЕ ПЭТФ

Направлено в журнал "Высокомолекулярные
соединения", сер.Б

*МХТИ им.Д.И.Менделеева, Москва

1988

Модифицирование свойств тонких полимерных пленок методом прививочной полимеризации уже длительное время привлекает внимание исследователей, главным образом, в связи с возможностью получения селективных полупроницаемых мембран^{1/}. Известно^{2/}, что такие пленки в силу специфики их производства обладают слоевой структурной неоднородностью по толщине. Поэтому в данной работе использовались пористые пленки ПЭТФ, имеющие цилиндрические каналы определенного диаметра с изменяющимся расстоянием между ними. При этом толщина пористой пленки $/9 \div 10$ мкм/ была выше расстояния между порами $/0,2 \div 4,5$ мкм/, и, следовательно, эффективная толщина полимерного материала определялась этим расстоянием.

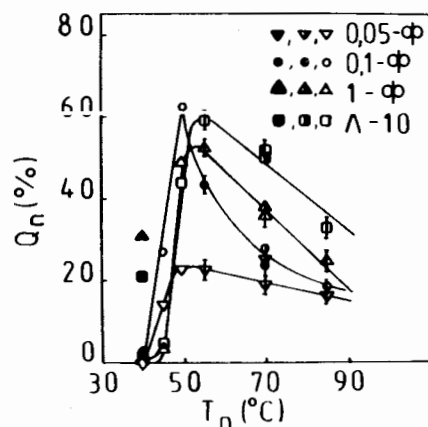
Активацию пленки проводили гамма-излучением ^{137}Cs в вакууме при остаточном давлении 0,5 Па. Стирол перегоняли под вакуумом и прививали на пленки в вакуумированных стеклянных ампулах. По окончании прививки гомополимер ПС отмывали бензолом в аппарате Сокслета. Степень прививки Q находили по относительному привесу образца. Использовались толуол и ДМФА марки х.ч. Характеристика образцов пленок приведена в двух левых графах таблицы.

На рисунке показана температурная зависимость степени прививки Q . По мере понижения температуры на кривой наблюдается резкий излом, и при 313К прививки практически нет. Однако при добавлении к стиролу 50 об.% ДМФА скорость реакции при этой температуре существенно увеличивается. Кроме этого, при предварительной выдержке ампулы с облученным ПЭТФ в контакте со стиролом при 313К в течение 4 часов с последующим разогревом до 343К реакция протекает до степени прививки, соответствующей Q при 343К. Согласно^{3/}, при добавлении к ПЭТФ активного растворителя температура стеклования системы полимер - растворитель существенно понижается. Так, $T_{ст}$ ориентированной кристаллической пленки ПЭТФ, которая использовалась в нашей работе, равна $\sim 380\text{K}$ ^{4/}. Для систем толуол - ПЭТФ и ДМФА - ПЭТФ $T_{ст}$ равны соответственно $\sim 218\text{K}$ и $\sim 235\text{K}$ ^{3/}. Таким образом, из приведенных значений температуры стеклования следует, что резкое понижение прививки при 313К соответствует области стеклования системы толуол - ПЭТФ /толуол взят в качестве насыщенного аналога стирола/.

Таблица
Характеристика образцов ПЭТФ и время достижения
половинной степени набухания от равновесной /ч/
при различных температурах

| Условное обозначение пористой пленки /цифра - диаметр пор в мкм/ | Расстояние между порами, мкм | Температура набухания в толуоле, К | | |
|--|------------------------------|------------------------------------|------|-------|
| | | 313 | 328 | 343 |
| 0,05-Ф | 0,2 | - | - | - |
| 0,1-Ф | 0,5 | 0,6 | 0,25 | < 0,1 |
| 1,0-Ф | 4,5 | 6,3 | 0,6 | 0,1 |
| Л-10* | 10 | 13 | 1,7 | 0,3 |

* Исходная непористая пленка ПЭТФ толщиной 10 мкм.



Влияние температуры на степень прививки. Продолжительность прививки 4 ч. Доза 51 кГр. Заштрихованные наполовину символы - прививка при 313К /4 ч/ с продолжением при 343К /4 ч/, заштрихованные символы - прививка из 50% об. раствора стирола в ДМФА.

Для определения влияния концентрации стирола в объеме ПЭТФ на Q были изучены кривые набухания ПЭТФ в толуоле при различных температурах /см. три правые гра-

фы таблицы/. Из приведенных значений времени полунабухания следует, что концентрация мономера [М] не является причиной уменьшения Q при 313К /в противном случае для образца 0,1-Ф существенного уменьшения Q при этой температуре не наблюдалось бы/. Следовательно, уменьшение Q нужно связать с резким снижением подвижности макромолекулярных сегментов ПЭТФ при переходе системы полимер - мономер в стеклообразное состояние. В этих условиях активные центры, образованные в объеме ПЭТФ, характеризуются малой вероятностью выхода из ловушек. Кроме

того, при такой температуре, по-видимому, низка трансляционная подвижность молекул мономера в аморфной фазе ПЭТФ^{/5/}. В связи с этим захваченные макрорадикалы ПЭТФ не способны инициировать реакцию прививки и /или/ активно продолжать рост цепи.

Однако картина меняется, если при той же температуре к мономеру добавлен растворитель, резко снижающий T_{ст} системы /в нашем случае ДМФА/. Существенное различие между Q при прививке на Л-10 и 1,0-Ф, с одной стороны, а на 0,1-Ф и 0,05-Ф, с другой, свидетельствует о влиянии на процесс прививки толщины образца /среднее расстояние между порами/. Это влияние может выражаться в значении константы обрыва цепи, рост которой сопровождается понижением толщины образца^{/6/}.

В заключение авторы выражают благодарность Г.Н.Флерову за постоянный интерес к работе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Munari S.- Advances in radiation research. Physics and chemistry. Duplan J.F., Chapiro A. (eds.), N.-Y., 1973, v.2, p. 599.
2. Полимерные пленочные материалы /под ред. Гуля В.Е./, М.:Химия, 1967, с.20, 2/4.
3. Desai A.B., Wilkes G.L. - J.Polym.Sci.: Polym.Symposia. 1974, No.46, p.291.
4. Jameel H., Waldman J., Rebenfeld L. - J.Appl.Polym.Sci., 1981, v.26, p.1795.
5. Большаков А.И. и др. - Химия высоких энергий, 1971, т.5, № 1, с.57.
6. Кирюхин Д.П. и др. - Докл.АН СССР, 1971, т.199, № 4, с.857.

Рукопись поступила в издательский отдел
21 июля 1988 года.

НЕТ ЛИ ПРОБЕЛОВ В ВАШЕЙ БИБЛИОТЕКЕ?

Вы можете получить по почте перечисленные ниже книги, если они не были заказаны ранее.

| | | |
|----------------|---|-------------|
| D13-84-63 | Труды XI Международного симпозиума по ядерной электронике. Братислава, Чехословакия, 1983. | 4 р. 50 к. |
| D2-84-366 | Труды 7 Международного совещания по проблемам квантовой теории поля. Алушта, 1984. | 4 р. 30 к. |
| D1,2-84-599 | Труды VII Международного семинара по проблемам физики высоких энергий. Дубна, 1984. | 5 р. 50 к. |
| D17-84-850 | Труды III Международного симпозиума по избранным проблемам статистической механики. Дубна, 1984. (2 тома) | 7 р. 75 к. |
| D11-85-791 | Труды Международного совещания по аналитическим вычислениям на ЭВМ и их применению в теоретической физике. Дубна, 1985. | 4 р. 00 к. |
| D13-85-793 | Труды XII Международного симпозиума по ядерной электронике. Дубна, 1985. | 4 р. 80 к. |
| D4-85-851 | Труды Международной школы по структуре ядра. Алушта, 1985. | 3 р. 75 к. |
| D3,4,17-86-747 | Труды V Международной школы по нейтронной физике Алушта, 1986. | 4 р. 50 к. |
| — | Труды IX Всесоюзного совещания по ускорителям заряженных частиц. Дубна, 1984. (2 тома) | 13 р. 50 к. |
| D1,2-86-668 | Труды VIII Международного семинара по проблемам физики высоких энергий. Дубна, 1986. (2 тома) | 7 р. 35 к. |
| D9-87-105 | Труды X Всесоюзного совещания по ускорителям заряженных частиц. Дубна, 1986. (2 тома) | 13 р. 45 к. |
| D7-87-68 | Труды Международной школы-семинара по физике тяжелых ионов. Дубна, 1986. | 7 р. 10 к. |
| D2-87-123 | Труды Совещания "Ренормгруппа - 86". Дубна, 1986. | 4 р. 45 к. |
| D4-87-692 | Труды Международного совещания по теории малочастичных и кварк-адронных систем. Дубна, 1987. | 4 р. 30 к. |
| D2-87-798 | Труды VIII Международного совещания по проблемам квантовой теории поля. Алушта, 1987. | 3 р. 55 к. |
| D14-87-799 | Труды II Международного симпозиума по проблемам взаимодействия мюонов и пионов с веществом. Дубна, 1987 | 4 р. 20 к. |
| D17-88-95 | Труды IV Международного симпозиума по избранным проблемам статистической механики. Дубна, 1987. | 5 р. 20 к. |

Заказы на упомянутые книги могут быть направлены по адресу: 101000 Москва, Главпочтамт, п/я 79. Издательский отдел Объединенного института ядерных исследований.

Житарюк Н.И., Загорец П.А., Кузнецов В.И. 18-88-549
Температурные эффекты в процессе радиационной прививочной постполимеризации стирола на пористой пленке ПЭТФ

Изучено влияние температуры на пострадиационную прививку стирола на пористой пленке ПЭТФ, облученной в вакууме гамма-лучами ^{137}Cs . Обсуждается причина резкого снижения скорости прививки при уменьшении температуры процесса до пересечения области стеклования системы полимер - мономер /или раствор мономера/.

Работа выполнена в Лаборатории ядерных реакций ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1988

Перевод авторов

Zhitariuk N.I., Zagorets P.A., Kuznetsov V.I. 18-88-549
Temperature Effects in the Process of Radiation Graft Postpolymerization of Styrene onto Porous PET Film

Temperature effects of postirradiation grafting of styrene onto porous PET film are studied. The film was irradiated by rays of ^{137}Cs . The cause of sharp decrease in the grafting rate under decreasing of temperature up to crossing the glassing region of the polymer - monomer system are discussed.

The investigation has been performed at the Laboratory of Nuclear Reactions, JINR.

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1988