

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 4

1980

УДК 541.64:547.321

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ПРИВИВОЧНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ МАТРИЦЕ ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАНА

*Майдинов М. Р., Кирюхин Д. Н., Асамов М. К.,
Баркалов И. М.*

При медленном охлаждении растворов тетрафторэтилена в диметилсилоксановом каучуке происходит кристаллизация последнего, при этом значительная часть (20–30% от веса каучука) тетрафторэтилена сорбируется в порах кристаллической матрицы и не образует собственной кристаллической фазы. В ходе размораживания таких образцов, облученных при 77 К γ -лучами ^{60}Co , в широком температурном интервале вплоть до плавления каучука наблюдается прививочная полимеризация тетрафторэтилена. Привитый сополимер с небольшим содержанием привитых цепочек ПТФЭ удается растворить в бензоле. В ИК-спектрах пленок, полученных из такого раствора, наблюдаются полосы поглощения при 1140–1170 и 1245–1255 cm^{-1} , характерные для ПТФЭ. С ростом количества привитого ПТФЭ теплота плавления кристаллитов каучука монотонно снижается. Предварительное введение тетрафторэтилена в поры кристаллического каучука позволяет провести эффективную прививку этого мономера.

Прививочная полимеризация в настоящее время стала широко применяемым методом модификации свойств полимерных материалов и изделий из них. Поскольку ПТФЭ и другие фторполимеры обладают уникальным комплексом физико-химических свойств, прививка их на другие полимерные подложки была бы весьма заманчива. Однако при проведении прививочной полимеризации тетрафторэтилена (ТФЭ) серьезным осложняющим фактором является чрезвычайная легкость гомополимеризации этого мономера. Так, при совместном облучении ионизирующей радиацией ТФЭ и полимера-подложки прививочная полимеризация практически не идет, поскольку гомополимеризация ТФЭ становится доминирующим процессом. Неэффективным оказывается и проведение прививки ТФЭ методом раздельного облучения, когда полимер-подложка, радиолизованный при низких температурах, разогревается в среде мономера [1].

Известно, что при расстекловывании радиолизованных стеклообразных растворов мономеров эффективно протекает полимеризация. При этом большая часть стабилизованных при низкотемпературном радиолизе активных центров инициирует образование полимерных цепей, и вязкой переохлажденной жидкости, образующейся при расстекловывании матрицы, полимеризация протекает практически без обрыва [2]. Если в таком режиме процесса в качестве стеклающейся матрицы использовать аморфные полимеры, то образуются пригнитые полимеры [3, 4].

Именно с использованием метода постполимеризации при расстекловывании полимера-подложки удалось осуществить эффективную прививку ТФЭ на ПЭ [5], сополимер этилена с пропиленом и ПП [6].

Как было показано в работе [7], в полидиметилсилоксане удается растворить большие количества различных мономеров, которые при кри-

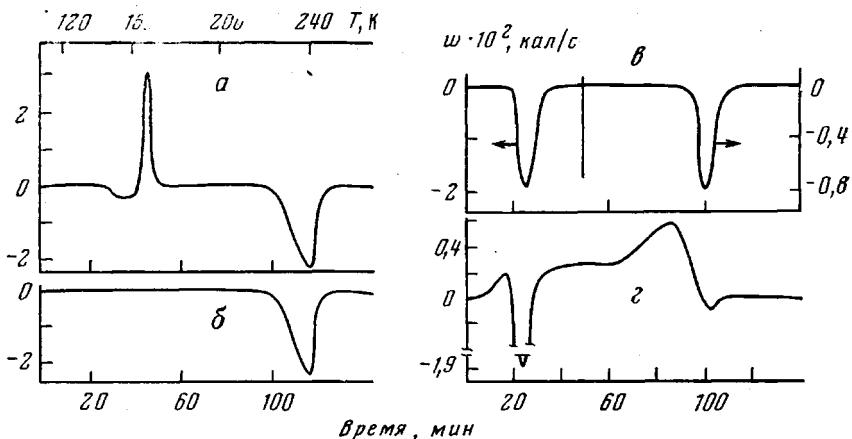


Рис. 1. Калориметрические кривые размораживания:

а, б: СКТ ($m=2,11$ г), скорость охлаждения ~ 50 (а) и 2 град/мин (б); в, г: СКТ ($m=0,25$ г)+ТФЭ ($m=0,50$ г), время выдерживания при 273 К 20 час, скорость охлаждения 2 град/мин (в) (г — тот же образец после облучения дозой 5 Мрад при 77 К)

стализации полимерной матрицы не выделяются в собственную фазу, оставаясь в порах полимера. Оказалось, что ТФЭ также может быть введен в поры кристаллического полидиметилсилоксана. Настоящее сообщение посвящено исследованию механизма низкотемпературной полимеризации ТФЭ в кристаллической матрице полидиметилсилоксана.

В настоящей работе использовали полидиметилсилоксановый каучук марки СКТ с молекулярной массой 464 000 и низкомолекулярный полидиметилсилоксановый каучук марки СКТН с молекулярной массой 25 000. Газообразный ТФЭ тщательно очищали от ингибитора и высушивали [6].

Для исследования фазового состояния системы полимер — мономер при различных температурах, а также кинетики полимеризации использовали калориметрическую методику [2, 7].

Навеску каучука помещали в стеклянную калориметрическую кювету, тщательно освобождали ее от растворенного воздуха, затем намораживали туда же требуемое количество ТФЭ и запаивали.

Облучение образцов γ -лучами ^{60}Co проводили при 77 К и мощности дозы 4 Мрад/час. Для исследования ИК-спектров привитых сополимеров из их растворов в бензоле получали тонкие пленки на пластинках из NaCl . ИК-спектры записывали на приборе UR-20.

Как видно из калориметрической кривой размораживания (рис. 1, а), размягчение стеклообразных областей быстрозамороженного (~ 50 град/мин) СКТ наблюдается при $T_c \sim 150$ К. В ходе дальнейшего разогревания размягченные аморфные области закристаллизовываются при ~ 163 К (экзотермический пик на калориметрической кривой). Плавление кристаллического СКТ наблюдается в интервале 230 — 240 К. Качественно эта картина фазовых превращений хорошо совпадает с описанной ранее в работе [8].

При медленном охлаждении СКТ (2—3 град/мин) удается полностью закристаллизовать этот полимер*. На калориметрической кривой размораживания такого образца (рис. 1, б) наблюдается только эндотермический пик плавления кристаллов.

Кристаллический СКТ обладает пористой структурой. В эти поры могут быть введены различные низкомолекулярные вещества (гости) в том числе и ТФЭ. Для получения образцов навеску СКТ выдерживали в среде жидкого ТФЭ при 273 К в запаянной стеклянной калориметрической кю-

* Точность калориметрических измерений позволяет обнаружить примеси не менее 1—2% аморфной фазы.

вете несколько часов. При этом происходило частичное растворение ТФЭ в СКТ. Затем образец медленно охлаждали до 77 К так, чтобы каучук полностью закристаллизовался. Часть ТФЭ при этом остается сорбированной в порах кристаллического каучука и не образует собственной фазы, другая несорбированная часть исходной навески ТФЭ при замораживании образует собственную кристаллическую фазу. На калориметрической кривой размораживания такого образца при 131 К наблюдается пик плавления несорбированной части ТФЭ и пик плавления СКТ при 223 К (рис. 1, в). Определив теплоту плавления исходной части ТФЭ, можно по известной удельной теплоте плавления его $1,8 \pm 0,1$ ккал/моль [9] рассчитать долю исходной навески ТФЭ, не вошедшую в поры СКТ,

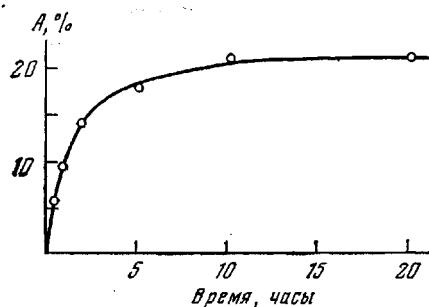


Рис. 2

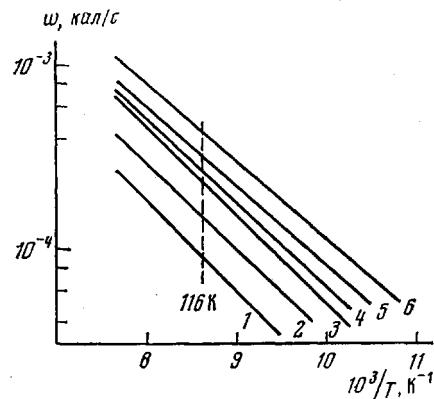


Рис. 3

Рис. 2. Количество ТФЭ, удержанного в порах СКТ при его кристаллизации (охлаждение до 77 К со скоростью 2 град/мин), в зависимости от времени предварительного выдерживания системы СКТ + ТФЭ при 273 К

Рис. 3. Температурная зависимость начальной скорости полимеризации ТФЭ в системе СКТ ($m=0,25$ г) + ТФЭ ($m=0,50$ г). Скорость нагревания $\sim 0,5$ град/мин
Доза предварительного облучения при 77 К: 1 — 0,5, 2 — 1, 3 — 2, 4 — 5, 5 — 10 и 6 — 20 Мрад.
Здесь и на рис. 5 перед кристаллизацией СКТ систему выдерживали при 273 К 20 час

и долю мономера, сорбированного в порах кристаллического каучука. Такие определения показали, что уже при 20-часовом растворении ТФЭ в СКТ при 273 К и последующем медленном охлаждении образца до 77 К в порах кристаллического СКТ удерживается максимальное количество ТФЭ ($\sim 20\%$ от веса каучука) (рис. 2).

Образцы кристаллического СКТ, содержащего $\sim 20\%$ сорбированного ТФЭ, облучали γ -лучами ^{60}Co при 77 К. При размораживании таких радиолизованных образцов в калориметре тепловыделение, связанное с полимеризацией ТФЭ, регистрируется уже при 87–90 К, т. е. задолго до т. пл. ТФЭ, равной 131 К. Полимеризация ТФЭ протекает и в температурной области между т. пл. ТФЭ и областью плавления СКТ. При плавлении СКТ постполимеризация ТФЭ прекращается (рис. 1, в).

Наблюдаемая картина постполимеризации ТФЭ, сорбированного в кристаллическом СКТ, не связана с гомополимеризацией несорбированной части мономера, образовавшей собственную кристаллическую фазу. Действительно, постполимеризация радиолизованного при 77 К кристаллического ТФЭ протекает лишь вблизи плавления мономера и при плавлении его полностью прекращается, причем конверсия не превышает 1–2% [6]. В случае же постполимеризации ТФЭ в порах кристаллического СКТ активные центры не гибнут вплоть до плавления каучука. Из этого факта можно сделать вывод, что полимеризацию ТФЭ инициируют активные центры, возникающие при радиолизе СКТ.

Скорость полимеризации ТФЭ в температурном интервале 90–130 К возрастает с температурой согласно закону Аррениуса. Калориметриче-

ские кривые тепловыделения, полученные в этой области для образцов, облученных различными дозами, хорошо спримяются в аррениусовских координатах. Серия таких кривых представлена на рис. 3. Общая энергия активации полимеризации в этой температурной области составляет $2,5 \pm 0,5$ ккал/моль. Столь низкие значения энергии активации свидетельствуют о том, что полимеризация не лимитируется диффузией. Рассекая семейство этих прямых при какой-либо определенной температуре, можно получить зависимость начальной скорости процесса от дозы предварительного облучения. Поскольку начальная скорость полимеризации пропорциональна концентрации активных центров, то такая зависимость будет

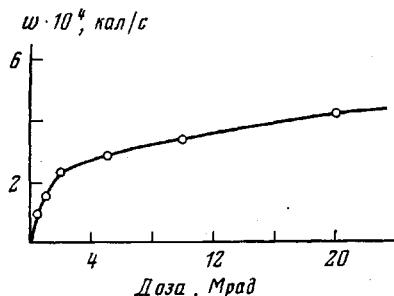


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость начальной скорости полимеризации ТФЭ в порах кристаллического СКТ при 116 К от дозы предварительного облучения при 77 К

Рис. 5. Зависимость выхода привитого ТФЭ от дозы предварительного облучения при 77 К

Рис. 6. Соотношение между выходом ПТФЭ и ТФЭ, сорбированным в кристаллическом СКТ

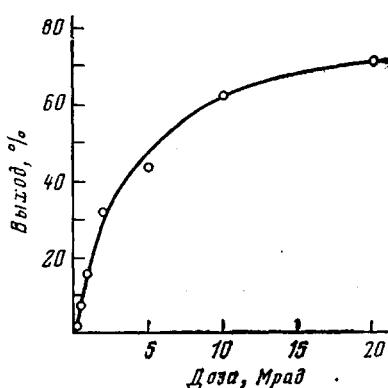


Рис. 5

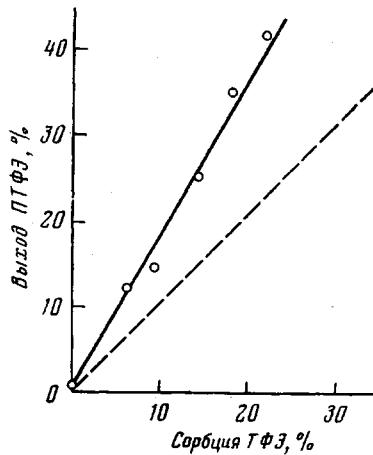


Рис. 6

отражать характер накопления при 77 К активных центров, инициирующих полимеризацию ТФЭ, включенного в поры кристаллического СКТ. На рис. 4 представлена такая зависимость начальной скорости полимеризации ТФЭ от дозы. Видно, что до доз ~ 2 Мрад начальная скорость полимеризации, пропорциональная концентрации активных центров, заготовленных при низкотемпературном радиолизе, возрастает быстро, а при дальнейшем росте дозы почти перестает зависеть от последней. Такая картина накопления активных центров характерна для стабилизированных ионов, концентрация же радикалов при низкотемпературном радиолизе монотонно возрастает с ростом дозы вплоть до ~ 100 Мрад. Таким образом, можно предполагать, что в инициирование низкотемпературной полимеризации ТФЭ в температурном интервале 90–130 К, сорбированного в порах СКТ, основной вклад вносят активные центры ионной природы *.

* Следует подчеркнуть, что постполимеризация в тех же условиях в кристаллическом ТФЭ практически не наблюдается и образование 1–2% ПТФЭ происходит в области плавления [6].

Для образцов СКТ, содержащих одинаковую долю сорбированного ТФЭ, была получена зависимость выхода привитого ТФЭ от дозы предварительного облучения (рис. 5). Выход привитого ТФЭ монотонно возрастает с ростом дозы, достигая 70% при 20 Мрад. Оказалось, что при постполимеризации на образование ПТФЭ уходит большая доля мономера (рис. 6, сплошная линия), чем сорбированная в порах кристаллического СКТ (рис. 6, штриховая линия). Поскольку ТФЭ, не вошедший в поры СКТ и находящийся в собственной фазе, практически не образует полимера, можно сделать вывод о том, что при полимеризации происходит дополнительное внедрение мономера в поры СКТ, обусловленное динамическим равновесием между сорбированной и несорбированной частями ТФЭ.

Необходимость внедрения ТФЭ в поры кристаллического СКТ для полимеризации иллюстрируется следующим простым экспериментом: образец кристаллического СКТ облучали дозой 5 Мрад при 77 К в калориметрической кювете, затем на облученный образец намораживали ТФЭ, кювету запаивали и проводили запись калориметрической кривой размораживания такого образца. Образование ПТФЭ в этом случае, по гравиметрическим измерениям, составляет всего 0,1–0,2%.

Таким образом, сорбция ТФЭ в порах кристаллического СКТ приводит к существенному увеличению реакционной способности мономера и эффективной его полимеризации. Оставался, однако, открытый вопрос о том, происходит ли в этих условиях гомополимеризация или процесс инициируют активные центры, возникающие при радиолизе СКТ, и протекает прививочная полимеризация. Косвенные доказательства того, что в наших условиях происходит прививка ТФЭ на СКТ, были получены в следующей серии экспериментов. После проведения постполимеризации, подробно представленной на рис. 1, 2, калориметрическую кювету вскрывали и длительным вакуумированием удаляли непрореагировавший ТФЭ. Далее для образцов с различной конверсией ТФЭ записывали пик плавления СКТ и определяли теплоту плавления. С ростом содержания ПТФЭ, образовавшегося в порах СКТ, удельная теплота плавления СКТ монотонно уменьшается (рис. 7). Прививка ТФЭ к макромолекулам СКТ, естественно, будет затруднять их кристаллизацию, что и приведет к уменьшению количества кристаллизующегося каучука, т. е. к уменьшению теплоты плавления. Между тем для искусственно приготовленных смесей ПТФЭ и СКТ того же состава удельная теплота плавления СКТ не зависит от количества введенного ПТФЭ (рис. 7).

Попытки растворения получающихся привитых сополимеров в различных растворителях оказались неудачными. Даже чистый СКТ после облучения дозой 5 Мрад при 77 К образует до 80% нерастворимой в бензole гель-фракции. Растворимые привитые сополимеры удалось получить при использовании низкомолекулярного полидиметилсилоксана марки СКТН ($M=25\ 000$).

На калориметрической кривой размораживания медленно (2–3 град/мин) охлажденного образца СКТН наблюдается только плавление кристаллического каучука при 223 К, в порах которого, так же как и в порах СКТ, сорбируется ТФЭ, однако в больших количествах (максимальное содержание 30–35% ТФЭ от веса СКТН). Так же как и для СКТ, постполимеризация ТФЭ в порах кристаллического СКТН начинается задолго до плавления ТФЭ, не вошедшего в поры, и продолжается вплоть до плавления кристаллитов СКТН. Постполимеризация ТФЭ в этой кристаллической матрице протекает более эффективно. Так, при дозе предварительного облучения 5 Мрад прививается до 150% ПТФЭ от веса СКТН. Однако этот сополимер не удалось растворить. Для получения растворимого сополимера был приготовлен образец с малым исходным содержанием ТФЭ (весовое соотношение СКТН : ТФЭ = 5 : 1). Такой образец кристаллизовали и облучали при 77 К дозой 0,1 Мрад. После медленного

размораживания выход ПТФЭ по отношению к навеске СКТН составил 14,2%. Этот сополимер удалось полностью растворить в бензole.

На рис. 8 приведены ИК-спектры СКТН, ПТФЭ и пленки полученного сополимера, приготовленной из бензольного раствора. Видно, что в ИК-спектре сополимера имеются дополнительные области поглощения по сравнению с СКТН при $1140-1170$ и $1245-1255 \text{ см}^{-1}$, характерные для ПТФЭ [10]. Таким образом, постполимеризация ТФЭ, сорбированного в порах кристаллического СКТ и СКТН, приводит к образованию привитых сополимеров.

Отметим, что получить привитые сополимеры ТФЭ и СКТ методом совместного облучения при более высоких температурах, по сравнению с температурой плавления каучука, не удается. Если облучать образец

Рис. 7. Изменение теплоты плавления СКТ от количества ПТФЭ, введенного в результате полимеризации (1) и механического смешения (2)

Рис. 8. ИК-спектры СКТН (1), ПТФЭ (2) и привитого сополимера СКТН + ПТФЭ (3) (пленка получена из бензольного раствора)

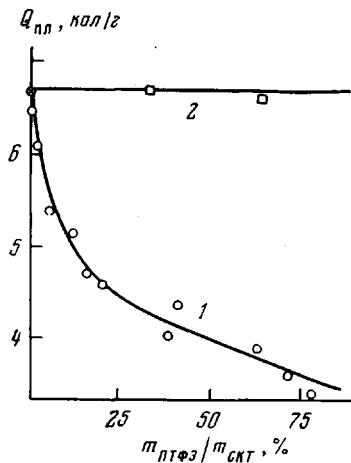


Рис. 7

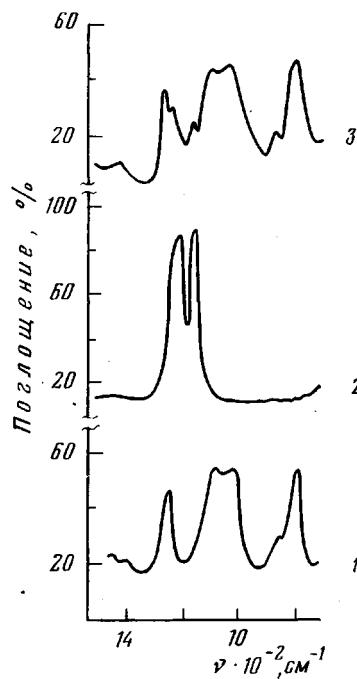


Рис. 8

СКТ с растворенным в нем ТФЭ при комнатной температуре, то уже при дозе 0,1 $M\text{рад}$ наблюдается 80%-ная конверсия ТФЭ. Происходит лишь быстрая гомополимеризация ТФЭ в газовой фазе, и растворенный в СКТ мономер интенсивно испаряется. Привитого полимера в этом случае не получается. Таким образом, предварительное растворение жидкого ТФЭ в каучуках СКТ и СКТН при температурах выше температуры плавления их кристаллитов с последующим медленным охлаждением и кристаллизацией каучука приводит к сорбции ТФЭ в порах кристаллической матрицы. При этом, несмотря на то, что 20–30% ТФЭ от веса каучука сорбируется, мономер не образует собственной кристаллической фазы.

При размораживании таких образцов, радиолизованных при 77 К, в широком температурном интервале вплоть до плавления кристаллитов СКТ наблюдается прививочная полимеризация ТФЭ на макромолекулы каучука. Имеются следующие доказательства образования привитого сополимера.

1. Полимеризацию сорбированного ТФЭ инициируют только активные центры образовавшиеся при радиолизе каучука.

2. С ростом количества привитого ПТФЭ теплота плавления кристаллитов каучука монотонно снижается, тогда как для специально приго-

товленных механических смесей ПТФЭ и СКТ удельная теплота плавления кристаллитов остается неизменной.

З. Привитой сополимер с небольшим содержанием привитых цепочек ПТФЭ удается растворить в бензоле. В ИК-спектрах такого растворимого сополимера присутствуют области поглощения, характерные для ПТФЭ.

Таким образом, включение ТФЭ в поры кристаллического СКТ позволяет эффективно провести его прививочную полимеризацию. Кинетические особенности полимеризации мономеров, сорбированных в порах кристаллитов СКТ, в настоящий момент подробно исследуются.

Отделение Института
химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
18 VI 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. *Y. Tabata, I. Fujikawa, S. Shu, K. Oshima, J. Macromolec. Sci., A5*, 793, 1971.
2. *И. М. Баркалов*, Успехи химии, 49, 364, 1980.
3. *И. П. Ким, А. М. Каплан, И. М. Баркалов, В. И. Гольданский*, Докл. АН СССР, 193, 855, 1970.
4. *E. Schamberg, J. Hoigne, J. Polymer Sci., 8, A-1*, 693, 1970.
5. *T. И. Невельская, И. П. Ким, И. М. Баркалов, J. Macromolec. Sci., A11*, 210, 1977.
6. *М. Р. Майдинов, Д. П. Кирюхин, М. К. Асамов, И. М. Баркалов*, Высокомол. соед., A20, 360, 1978.
7. *М. Р. Майдинов, Д. П. Кирюхин, И. М. Баркалов, В. И. Гольданский*, Химия высоких энергий, 13, 222, 1979.
8. *Ю. К. Годовский, В. Ю. Левин, Г. Л. Слонимский, А. А. Жданов, К. А. Андрианов*, Высокомолек. соед., A11, 2444, 1969.
9. *М. Р. Майдинов, Д. П. Кирюхин, И. М. Баркалов, В. И. Гольданский*, Докл. АН СССР, 236, 924, 1977.
10. Инфракрасные спектры поглощения полимеров и вспомогательных веществ, под ред. В. М. Чулановского, «Химия», 1969.

LOW-THEMPEARTURE GRAFTING OF TETRAFLUOROETHYLENE ONTO CRYSTALLINE POLYDIMETHYLSILOXANE MATRIX

Muidinov M. R., Kiryukhin D. P., Asamov M. K., Barkalov I. M.

Summary

At the slow cooling of tetrafluoroethylene (TFE) solutions in dimethylsiloxane rubber the rubber is crystallized. The significant part of TFE (20-30% of the rubber weight) is sorbed in pores of crystalline matrix and does not form the proper crystalline phase. In the course of heating of such samples irradiated at 77 K by γ -rays (^{60}Co) the grafting of TFE takes place in the wide range of temperatures up to the melting point of the rubber. The graft copolymer with low content of grafted chains of PTFE is soluble in benzene. In IR-spectra of films obtained from such solution the absorption bands at 1140-1170 and 1245-1255 cm^{-1} are observed being characteristic for PTFE. The melting heat of rubber crystallites decreases with increase of the amount of grafted PTFE. The preliminary introduction of TFE in crystalline rubber pores permits to accomplish the effective grafting of this monomer.
