

УДК 541(64+15)

УСТОЙЧИВОСТЬ РАДИАЦИОННО-ПРИВИТОЙ СИСТЕМЫ ПОЛИЭТИЛЕН — ПОЛИАКРИЛОВАЯ КИСЛОТА

Бабкин И. Ю., Бурухин С. Б., Красногоров А. И.

Исследовано влияние растворителей на массоперенос низкомолекулярных веществ в ПЭ с радиационно-привитой ПАК. Показана зависимость массопереноса от сорбционной и термической истории системы вследствие конформационных изменений в привитой фазе. Установлено стабилизирующее влияние солеобразования в ПАК.

Ранее было показано [1, 2], что радиационная прививочная полимеризация акриловых мономеров может служить средством снижения диффузии низкомолекулярных веществ в полиолефинах благодаря эффектам перекрытия диффузионных трактов (наполнения), сшивания и образования поверхностных барьерных слоев. В то же время свойства полученных привитых систем, состоящих из несовместимых полимеров, должны проявлять в той или иной степени признаки неустойчивости вследствие сегрегационных процессов, способных нарушить первоначальную сплошность материала. В связи с этим представляло интерес проследить изменения параметров массопереноса (коэффициентов диффузии и проницаемости) в наиболее типичной и практически важной системе ПЭ—ПАК в зависимости от воздействий, влияющих на конформацию и подвижность привитых цепей.

Исследовали образцы пленок из ПЭНП (ГОСТ 10354-72) с рентгеновской степенью кристалличности 42%, толщиной 50 мкм с привитой ПАК в количестве 26 и 42 вес.%. Прививочную полимеризацию осуществляли прямым методом из паровой фазы при 25° и инициированием процесса γ -излучением ^{60}Co при мощности дозы $5 \cdot 10^{-2}$ Вт/кг. В этих условиях прививка происходит практически равномерно по сечению пленки [3]. Гомополимер ПАК из образцов специально не удаляли. Обработку пленок в физически активных средах — гептане, ацетоне, ДМФА, диэтиловом эфире, воде проводили при 25° в течение 90 ч. После обработки образцы откачивали при 1,3 Па до постоянного веса. Перевод привитой ПАК в солевую форму проводили в водных растворах тетрааммиаката гидроксида меди (0,03 м.) и цинка (0,2 м.), 4,5 м. водных растворах 1,6-гексаметилендиамина (ГМДА) и 1,4-тетраметилендиамина (ТМДА), парах диэтиламина (ДЭА) и этилендиамина (ЭДА) при комнатной температуре. После обработки образцы отмывали в воде и откачивали до постоянного веса. Длительность воздействия реагентов составляла 150 ч. Диффузию паров исследовали при относительном давлении 0,8 при комнатной температуре методом проницаемости [4] с использованием установки, состоящей из диффузионной ячейки и концентрационного датчика хроматографа ЛХМ-72. Сорбцию паров определяли на весах МакБена, коэффициенты диффузии рассчитывали по методике, описанной в работе [5]. Величины плотности определены гидростатическим методом.

На рис. 1 приведены изотермы сорбции паров гептана и ацетона на образцах ПЭ+26% ПАК в пересчете на аморфную долю ПЭ. Как следует из сравнения кривых 1 и 2, прививка ПАК приводит к уменьшению сорбционной способности некоторой части материала подложки по отношению к гептану. Это уменьшение может быть связано с исключением из процесса сорбции центров, занятых привитыми цепями и образовавших физические узлы с привитым или окклюдированным полимером. Изотермы полностью обратимы, что свидетельствует об отсутствии или обратимости структурных перестроек в системе ПЭ+ПАК — гептан. Уменьшение свободного объема вследствие образования в транспортных каналах макромолекул ПАК и ограничение подвижности участков цепей

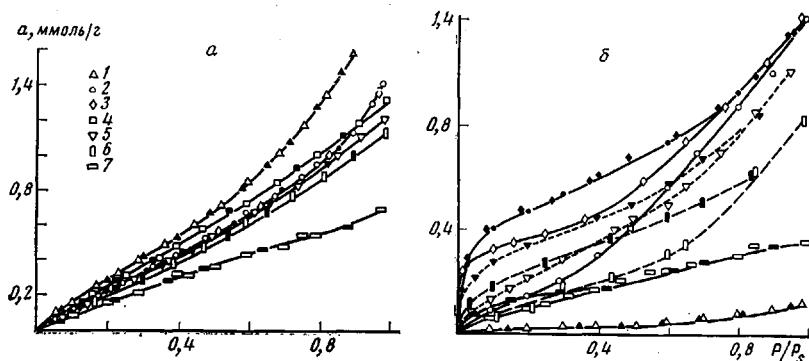


Рис. 1. Изотермы сорбции гептана (а) и ацетона (б) на образцах ПЭ (1); ПЭ+
+26% ПАК (2-6) исходном (2), при повторных измерениях (3), после обработки в
ацетоне (4), диэтиловом эфире (5), воде (6); ПЭ+26% ПАК+20% $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ (7).
Темные значки — десорбция

ПЭ в областях присоединения привитых цепей и физических узлов приводит к уменьшению коэффициентов диффузии и проницаемости гептана (табл. 1).

В случае ацетона сорбция привитой системой значительно больше, чем исходным ПЭ (рис. 1, б, кривые 1 и 2), причем наблюдается сорбционно-десорбционный гистерезис и несовпадение изотерм в первом и втором последовательных опытах (кривые 2 и 3). Это — одно из проявлений нестабильности свойств системы. Возрастание величины равновесной сорбции ацетона обусловлено электростатическим взаимодействием между карбоксильными группами ПАК, гидратными структурами, образованными сорбированной атмосферной влагой [6], и молекулами сорбата.

Анализ изотерм сорбции по методу Цимма — Лундберга [7] показал, что склонность молекул гептана к образованию кластеров выражена достаточно слабо для ПЭ и привитого сополимера (рис. 2, кривые 1, 2), что свидетельствует о преимущественном растворении гептана в матрице, в аморфных областях которой макромолекулы обладают достаточной подвижностью. Наоборот, при сорбции ПЭ полярных молекул ацетона функция кластерообразования G_{11}/v_1 характеризуется вначале значительными отрицательными величинами, а при относительных давлениях паров выше 0,3 переходит в область больших положительных значений (рис. 3, кривая 1). Это указывает на изменение состояния сорбата —

Таблица 1

Относительные коэффициенты диффузии $D/D_{\text{ПЭ}}$ и проницаемости
 $P/P_{\text{ПЭ}}$ гептана (в числителе) и ацетона (в знаменателе)
для химически модифицированных привитых систем *

Образец	$D/D_{\text{ПЭ}}$	$P/P_{\text{ПЭ}}$
ПЭ	1,00/1,00	1,00/1,00
ПЭ + 26% ПАК	0,20/0,12	0,19/1,10
ПЭ + 26% ПАК + 14% ДЭА	0,32/0,29	0,34/0,75
ПЭ + 26% ПАК + 16% ГМДА	0,21/0,24	0,13/0,42
ПЭ + 26% ПАК + 20% $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	0,14/0,21	0,12/0,31
ПЭ + 42% ПАК	0,14/0,13	0,16/1,40
ПЭ + 42% ПАК + 20% ЭДА	0,18/0,06	0,37/0,67
ПЭ + 42% ПАК + 16% ГМДА	0,15/0,17	0,09/0,27
ПЭ + 42% ПАК + 19% ГМДА	0,12/0,14	0,09/0,31
ПЭ + 42% ПАК + 21% $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	0,04/0,10	0,03/0,30

* Для гептана $D_{\text{ПЭ}} = 3,04 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$, $P_{\text{ПЭ}} = 6,8 \cdot 10^{-6} \frac{\text{кг} \cdot \text{м}}{\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{МПа}}$; для ацетона $D_{\text{ПЭ}} = 2,5 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$, $P_{\text{ПЭ}} = 1,5 \cdot 10^{-6} \frac{\text{кг} \cdot \text{м}}{\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{МПа}}$.

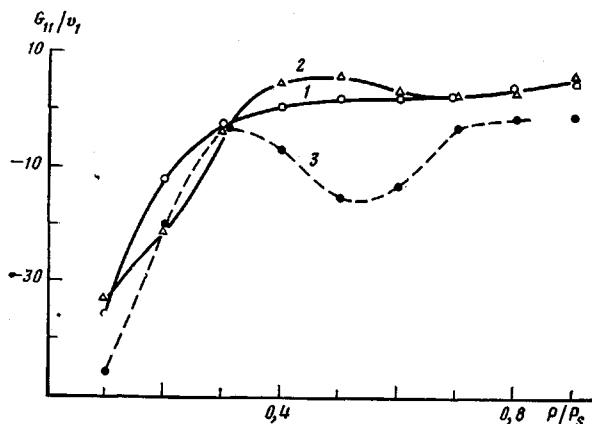


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость функции кластерообразования гептана от относительного давления пара для ПЭ (1); ПЭ+26% ПАК (2); ПЭ+26% ПАК+20% $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ (3)

Рис. 3. Зависимость функции кластерообразования ацетона от относительного давления пара для ПЭ (1); ПЭ+26% ПАК (2); ПЭ+26% ПАК после обработки в ацетоне (3) или в воде (4); ПЭ+26% ПАК+20% $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ (5)

переход к локализации на относительно небольшом числе активных сорбционных центров (например, на продуктах окисления или полярных примесях в аморфных областях) и агрегирование молекул вблизи этих центров. Повышение концентрации активных центров за счет прививки ПАК приводит к резкому уменьшению кластерообразования (рис. 3, кривая 2).

Необычайно широкий гистерезис, наблюдающийся в первом сорбционно-десорбционном цикле ацетона, может быть объяснен, во-первых, процессом замещения относительно слабо связанной воды в ПАК на ацетон и, во-вторых, «растворением» ацетона в сильно связанной воде, происходящим с перестройкой комплексов H_5O_2^+ . Повторная же сорбция ацетона происходит на освободившихся в результате замещения и последующей десорбции воды сорбционных центрах (карбоксильных группах ПАК), поэтому изотерма в начальной ее части располагается значительно выше (рис. 1, б, кривая 3), а способность ацетона к кластеризации практически подавляется (рис. 3, кривая 3). Величина гистерезиса также значительно уменьшается и в данном случае обусловлена в основном «растворением» ацетона в комплексах с гидратированным протоном [6]. Устранение мешающего влияния слабо связанной воды приводит также к возрастанию коэффициентов диффузии и проницаемости ацетона (табл. 2).

Специфичность взаимодействия молекул ацетона с карбоксильными группами ПАК и наличие сорбированной воды своеобразно отражаются на величинах коэффициентов диффузии и проницаемости ацетона в привитой системе (табл. 1), снижая значения D из-за увеличения времени жизни в адсорбированном состоянии и растянутости по времени процесса замещения слабо связанных молекул воды и повышая величины P из-за возрастания градиента концентрации. В этой связи показательно, что в двух последовательных опытах по проницаемости ацетона наблюдали возрастание коэффициента диффузии вдвое при практической неизменности коэффициента проницаемости.

Известно, что при относительной влажности, близкой к максимальной, особенно значительна диссоциация кислотных групп с переносом протона в гидратные структуры [6] и образованием диполей $\text{COO}[\text{H}_2\text{O}...\text{H}...\text{OH}_2]^+$. Периодически повторяющиеся вдоль цепи одноименные заряды должны приводить к тому, что молекулы ПАК будут стремиться при-

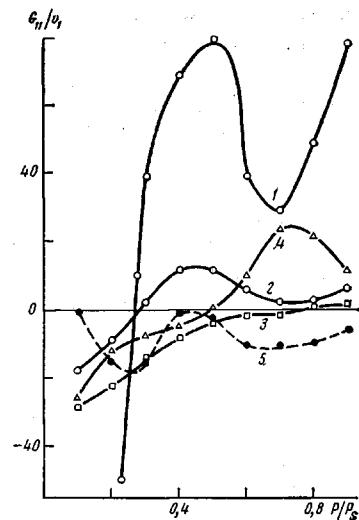


Рис. 3

нять по возможности развернутую форму. С другой стороны, при испарении растворителя из разбавленных растворов ПАК макромолекулы приобретают свернутую глобуллярную форму. В связи с этим представляло интерес изменить конформацию привитых цепей путем обработки пленок в различных средах и связать возможные структурные изменения с изменениями параметров массопереноса.

В качестве физически активных сред были выбраны вода, этанол и ДМФА (растворители для ПАК) и в качестве «нейтральных» сред — ацетон и диэтиловый эфир. Оказалось, что обработка в воде приводит к незначительному уменьшению сорбции (рис. 1, а, кривая б) и некоторому увеличению коэффициента диффузии и проницаемости гептана (табл. 2). Равновесная же сорбция ацетона уменьшается более чем вдвое по сравнению с сорбцией в повторном опыте на необработанной в воде пленке (рис. 1, б, кривые 3, б), причем возрастает величина гистерезиса и способность к образованию кластеров (рис. 3, кривая 4). В то же время при увеличении коэффициента диффузии почти вдвое уменьшается коэффициент проницаемости ацетона (табл. 2). Эти результаты согласуются с представлением о развернутой конформации гидратированных макромолекул ПАК, а гидратные структуры могут рассматриваться как высокодисперсный связанный наполнитель.

Неожиданно более сильным по сравнению с растворителями (ДМФА, этанол) оказалось влияние эфира на параметры массопереноса (табл. 2). Этот результат мы связываем с наибольшей высушивающей способностью эфира, образующего с водой низкокипящую ($\sim 34^\circ$) азеотропную смесь. В результате наиболее полной дегидратации макромолекулы ПАК приобретают вследствие сильного внутримолекулярного взаимодействия свернутую конформацию, что можно рассматривать как микрорасслоение, приводящее к увеличению свободного объема и, следовательно, к возрастанию коэффициентов диффузии и проницаемости. Показательна также

Таблица 2

Относительные коэффициенты диффузии $D/D_{\text{ПЭ}}$ и проницаемости $P/P_{\text{ПЭ}}$ гептана (в числителе) и ацетона (в знаменателе) для системы ПЭ + ПАК после обработки в различных средах и химического модифицирования

Образец	Среда	$D/D_{\text{ПЭ}}$	$P/P_{\text{ПЭ}}$
ПЭ + 26% ПАК	Диэтиловый эфир	0,44/0,23	0,57/2,60
	Этанол	0,28/0,19	0,40/2,00
	ДМФА	0,25/0,20	0,33/1,70
	Ацетон	0,29/0,36	0,34/1,32
	Вода	0,26/0,23	0,29/0,62
	Не обработан	0,20/0,12	0,19/1,10
ПЭ + 26% ПАК + +20% $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	Диэтиловый эфир	0,18/0,18	0,10/0,77
	Этанол	0,18/0,24	0,11/0,77
	ДМФА	0,20/0,18	0,10/0,44
	Ацетон	0,14/0,21	0,13/0,31
	Не обработан	0,14/0,21	0,12/0,31
ПЭ + 26% ПАК + 16% ГМДА	Диэтиловый эфир	0,20/0,16	0,19/0,55
	Этанол	0,22/0,22	0,15/0,44
	ДМФА	0,30/0,18	0,19/0,55
	Ацетон	0,24/0,32	0,17/0,42
	Не обработан	0,21/0,24	0,13/0,42
ПЭ + 42% ПАК + +21% $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	Диэтиловый эфир	0,12/0,11	0,03/0,28
	Этанол	0,11/0,11	0,03/0,28
	ДМФА	0,10/0,10	0,03/0,28
	Ацетон	0,11/0,10	0,03/0,28
	Не обработан	0,05/0,10	0,03/0,28
ПЭ + 42% ПАК	Вода	0,49/0,16	0,22/0,74
	Не обработан	0,14/0,15	0,16/1,37

Таблица 3

Изменение относительных коэффициентов проницаемости P_n/P_0 гептана, ацетона и кислорода для системы ПЭ + 45% ПАК в результате последовательных операций гидратации в воде ($n=1, 3, 5, 7, 9$) и дегидратации ($n=2, 4, 6, 8$) *

Диффузант	P_n/P_0									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Гептан	1	1,6	3,9	2,1	4,2	2,0	4,0	2,4	7,9	3,6
Ацетон	1	0,6	1,8	0,7	2,7	0,7	1,2	0,7	1,8	0,7
Кислород	1	1,1	1,6	1,1	1,5	1,1	1,4	1,5	2,6	1,5

* $n=0$ — исходный образец ПЭ + 45% ПАК; $n=2, 4$ — дегидратация эфиром; $n=6, 8$ — дегидратация термообработкой при 70 и 110° соответственно в течение 2 ч.

Таблица 4

Значения предельного сорбционного объема W , характеристической энергии адсорбции E и плотности ρ для системы ПЭ + ПАК после обработки в различных средах и химического модифицирования

Образец	Среда	$W, \frac{\text{см}^3}{\text{г}}$	$E, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$\rho, \frac{\text{г}}{\text{см}^3}$
ПЭ исходный ПЭ + 26% ПАК	—	0,026	6,6	0,918
	Вода	0,012	5,6	0,994
	Ацетон	0,011	5,9	0,996
	Эфир	0,014	6,2	0,988
	Не обработан	0,015	6,6	0,982
ПЭ + 26% ПАК + 21% $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	Не обработан	0,006	6,9	1,112
	Вода	0,006	6,8	1,110
	Эфир	0,007	6,7	1,112

примерная обратимость параметров массопереноса, наблюдаемая при последовательных обработках в диэтиловом эфире и воде, а также при термической дегидратации и последующей гидратации (табл. 3), подтверждающая роль конформационных перестроек в изменениях параметров массопереноса, а следовательно, и в нестабильности структуры привитой системы при различных внешних воздействиях.

Если это так, то стабилизации системы ПЭ+ПАК должно способствовать введение в привитой полимер молекул, способных образовать с ПАК более стабильные соединения, чем гидратные структуры.

Действительно, введение из водных растворов диаминов с относительно большой длиной алифатической части или амиачных гидроокисей меди и цинка позволяет заменить стабилизирующую воду на стабилизирующие амины или ионные комплексы металлов. Таким образом, стабилизация конформации цепей и, следовательно, системы физических узлов, а также сопутствующее этому молекулярное наполнение системы должно приводить к уменьшению параметров массопереноса с одновременным повышением устойчивости структуры к действию растворителей. Это наблюдается в действительности (табл. 1 и 2; рис. 1, кривые 7). Измеренные таким образом изменения параметров массопереноса коррелируют со значениями предельного сорбционного объема и энергии адсорбции, вычисленными из изотерм сорбции гептана по уравнению Дубинина — Радушкиевича [8] на основании представления о полимерной системе как о микропористом сорбенте (табл. 4). Как видно, относительно низкие значения предельного сорбционного объема W наблюдаются после обработки системы водой и ацетоном, чему соответствует наиболее развернутая конфигурация макромолекул ПАК. В то же время ПАК, видимо, не создает системы сколько-нибудь активных центров адсорбции для гептана, что выражается в наименьших значениях энергии адсорб-

ции. Очевидно, этому же способствует влияние остаточного количества наименее прочно связанной воды и молекул ацетона, блокирующих часть карбоксильных групп и повышающих общую плотность материала. Наоборот, дегидратирующее влияние диэтилового эфира проявляется в уменьшении плотности и росте предельного сорбционного объема. Солеобразование приводит к резкому падению сорбционного объема, что при наибольших значениях энергии адсорбции соответствует полному подавлению кластерообразования при сорбции и максимальной устойчивости системы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бабкин И. Ю., Гордеев Ю. М., Ковалев Б. А., Красногоров А. И. В кн.: Радиационно-химическая модификация полимерных материалов. Варшава: Ин-т ядерных исследований, 1977, с. 633.
2. Бабкин И. Ю., Гордеев Ю. М., Китаев К. Н., Ковалев Б. А., Красногоров А. И. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 4, с. 842.
3. Цетлин Б. Л., Власов А. В., Бабкин И. Ю. В кн.: Радиационная химия полимеров / Под ред. Каргина В. А. М.: Наука, 1973, с. 110.
4. Малкин А. Я., Чалых А. Е. Диффузия и вязкость полимеров. Методы измерения. М.: Химия, 1979, с. 288.
5. Pasternak R. A., Schimsheimer J. F., Heller G. J. Polymer Sci. Polymer Phys., 1970, v. 8, № 3, p. 467.
6. Калуцкая Э. П., Гусев С. С., Шпилевская Л. Е., Ермоленко И. Н. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 6, с. 1140.
7. Zimm B. H., Lundberg J. L. J. Phys. Chem., 1956, v. 60, p. 425.
8. Беринг Е. П., Серпинский В. В. В кн.: Адсорбция и пористость. М.: Наука, 1976, с. 231.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

+

Поступила в редакцию
6.I.1984

STABILITY OF RADIATION-GRAFTED POLYETHYLENE — POLYACRYLIC ACID SYSTEM

Babkin I. Yu., Burukhin S. B., Krasnogorov A. I.

Summary

The solvents effect on mass transfer of low-molecular compounds in PE with radiation-grafted PAA has been studied. The dependence of mass transfer on sorptional and thermal prehistory of the system was shown as a result of conformational changes in the grafted phase. The stabilizing action of salts formation in PAA was observed.