

УДК 541(127+15+64)

И. Ю. Праздникова, Р. Р. Шифрина, С. А. Павлов,
М. А. Брук, Э. Н. Телешов

**ПОСТРАДИАЦИОННАЯ ПРИВИВКА АКРИЛАМИДА
ИЗ РАСТВОРОВ В АЦЕТОНЕ НА ПОЛИПРОПИЛЕНОВЫЕ
ПЛЕНКИ, ОБЛУЧЕННЫЕ В ВАКУУМЕ.
КИНЕТИКА ПРОЦЕССА И ЛОКАЛИЗАЦИЯ СЛОЯ
ПРИВИТОГО ПОЛИМЕРА**

Исследована пострадиационная прививка акриламида из ацетонового раствора на пленки из ПП, облученные в вакууме при комнатной температуре. Изучена кинетика прививки на пленки толщиной 40–300 мкм при 20–70° и концентрациях растворов 5–20 вес.%. Методами ИК-спектроскопии и оптической микроскопии изучено макрораспределение привитого полимера по сечению пленок на различных стадиях прививки.

Радиационная прививочная сополимеризация довольно широко используется для модификации свойств полиолефинов. Существенный практический и теоретический интерес представляет прививка на полиолефины полярных водорастворимых мономеров. К настоящему времени достаточно подробно изучена радиационная прививка на ПЭ и ПП таких водорастворимых мономеров, как акриловая и метакриловая кислоты. Однако и для этих систем ряд важных вопросов механизма прививки остается неясным.

В настоящей работе представлены результаты изучения некоторых закономерностей пострадиационной прививки акриламида (А) из растворов в ацетоне на ПП-пленки, облученные в вакууме. Особенность использования ацетона как растворителя мономера (по сравнению, например, с водой) состоит прежде всего в том, что он является осадителем поликариламида (ПАА). Кроме того, ацетон существенно лучше, чем вода, сорбируется исходным ПП; по нашим данным равновесная сорбция ацетона пленками ПП, использовавшимися в данной работе, при 50° составляет ~4 вес.%, тогда как сорбция воды ~0,5 вес.%. Интерес к этому процессу помимо чисто научных соображений обусловлен также тем, что по данным работы [1] некоторые из образцов ПЭ, модифицированные путем такой прививки, обладают резко пониженной тромбогенностью при контакте с кровью.

Для прививки использовали пленки из ПП толщиной 40, 100 и 300 мкм производства Московского нефтеперерабатывающего завода с содержанием изотактической фракции 90–92%. Исходные пленки отмывали от стабилизатора серным эфиром. Полноту отмычки контролировали по УФ-спектрам. Акриламид фирмы «Мидубиси» (Япония) и ацетон марки ТУ 6-09-3513-82 дополнительной очистке не подвергали.

Перед облучением пленки откачивали в вакууме 10^{-3} ГПа в течение 6–7 ч при комнатной температуре. Их облучали в вакууме при комнатной температуре на радиационно-химических установках с источником γ -излучения ^{60}Co . Поглощенная доза составляла 10–60 кГр, мощность дозы 3,3 Гр/с.

Прививку проводили методом постполимеризации в вакууме из растворов А в ацетоне с концентрациями 5, 10, 20 вес.% при 20, 45, 70°. Основная часть результатов получена для прививки на пленку толщиной 100 мкм при 70° из 10%-ных растворов. От гомополимера привитые пленки отмывали водой до постоянного веса в течение 15–30 дней. Выход привитого полимера (степень прививки ΔP) определяли как отношение разности конечного и исходного веса пленок к исходному. Распреде-

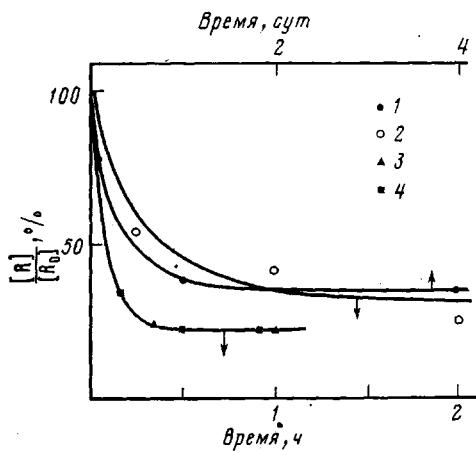


Рис. 1

Рис. 1. Изменение концентрации радикалов в облученных образцах в процессе хранения при 20 (1) и 70° (2-4); в вакууме (1, 2), в ацетоне (3) и в 10%-ном растворе акриламида в ацетоне (4)

Рис. 2. Кинетические кривые прививки акриламида на пленки ПП различной толщины при 70° и концентрации растворов мономера в ацетоне 10 вес.%. Доза облучения 30 (1-3) и 60 кГр (4), толщина пленок 300 (1), 100 (2, 4) и 40 мкм (3)

Рис. 3. Кинетические кривые прививки акриламида на пленки ПП при температуре полимеризации 20 (1), 45 (2) и 70° (3-5) и концентрации растворов мономера в ацетоне 5 (3), 10 (1, 2, 4) и 20 вес.% (5). Доза облучения 30 кГр

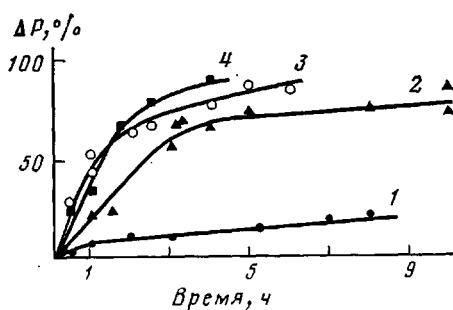


Рис. 2

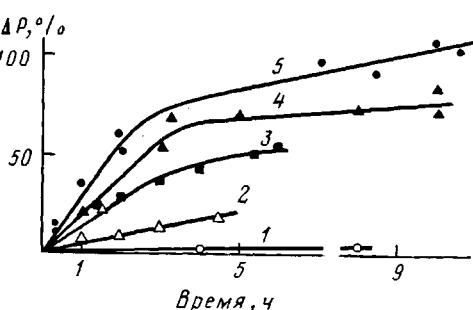
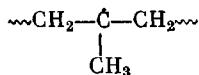


Рис. 3

ление привитого ПАА по сечению пленок оценивали методом оптической микроскопии с контрастированием пленок краской Герцберга и методом ИК-спектроскопии. ИК-спектры пропускания и МНПВО регистрировали на спектрометре «Перкин – Эльмер-580». Для измерения спектров МНПВО использовали стандартную приставку с элементом из КРС-5 и углом падения 45°. Глубина проникновения в полимерную пленку (коэффициент преломления ПП 1,49) в области 900–600 см⁻¹ составляла 2–3 мкм. Спектры ЭПР записывали на спектрометре Х-диапазона с высокочастотной модуляцией 100 кГц при 77 К и комнатной температуре.

Измерение спектров ЭПР показало, что в ПП пленках в процессе γ -облучения в вакууме при комнатной температуре и дозах до 60 кГр концентрация радикалов растет линейно. По мнению авторов работы [2] наблюдаемый спектр ЭПР (9 линий при 77 К) может быть приписан алкильным радикалам типа



Вопрос о природе образующихся радикалов остается, однако, дискуссионным [2, 3]. В цели настоящей работы детальное обсуждение структуры радикалов не входило.

Концентрация радикалов сразу после облучения дозой 30 кГр при комнатной температуре составляла $1,5 \cdot 10^{18}$ спин/г. Средний радиационно-химический выход радикалов $G \approx 0,8$. Этот выход существенно ниже, чем при облучении ПП при 77 К (согласно литературным данным [3] $G=3-5$). Таким образом, в процессе облучения ПП при комнатной температуре значительная часть генерируемых излучением радикалов гибнет. При хранении образцов в вакууме при комнатной температуре гибель радикалов продолжается: через 1 сут в образце сохраняется $\sim 40\%$ исходного количества радикалов. При дальнейшем хранении концентрация ради-

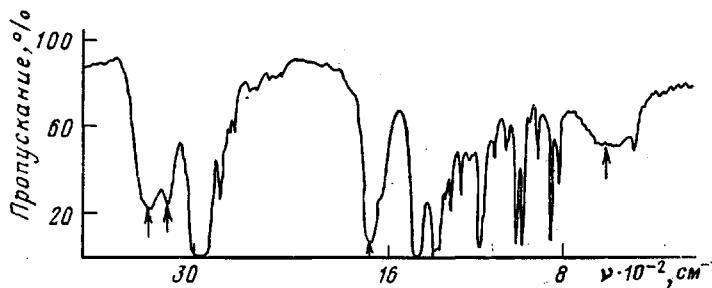


Рис. 4

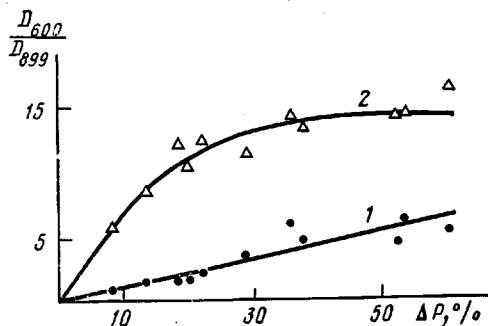


Рис. 5

калов изменяется слабо (рис. 1, кривая 1). Выдержка облученных образцов при 70° в вакууме приводит к довольно интенсивной гибели радикалов: через ~ 2 ч концентрация радикалов составляет $\sim 30\%$ от исходной, после чего практически не изменяется (рис. 1, кривая 2).

Форма спектра ЭПР при хранении образцов при комнатной температуре и 70° практически не изменяется. Таким образом, в образцах, облученных в вакууме при комнатной температуре, имеются радикалы одной и той же химической природы, существенно различающиеся по устойчивости при хранении. Можно полагать, что различная устойчивость обусловлена различиями в областях локализации радикалов (внутри и на поверхности кристаллитов, в аморфных областях).

На рис. 1 (кривые 3, 4) приведены также данные по изменению концентрации радикалов в образцах при 70° в ацетоне и непосредственно в процессе прививки. Видно, что в этих условиях процесс гибели завершается через ~ 0.5 ч, т. е. радикалы гибнут заметно быстрее, чем при простом термостатировании при 70° в вакууме. Практическое совпадение кривых 3 и 4 означает, что ускорение гибели радикалов обусловлено главным образом сорбцией ацетона, а не полимеризацией.

На рис. 2 и 3 представлены кинетические кривые прививки. Видно, что на начальных стадиях они близки к линейным. Через некоторое время (при 70° через 2–3 ч) брутто-скорость процесса значительно уменьшается. В изученном интервале температур 20 – 70° начальная скорость процесса характеризуется довольно сильной температурной зависимостью (энергия активации ~ 70 кДж/моль). Напротив, зависимость начальной скорости от концентрации растворов мономера оказалась достаточно слабой: при увеличении концентрации от 5 до 20 вес. % она возрастает менее, чем в 2 раза.

Была изучена кинетика прививки на пленках различной толщины. Из рис. 2 (кривые 1–3) видно, что на начальных стадиях скорость прививки (в % от веса ПП) уменьшается линейно с увеличением толщины пленок. Из рис. 2 (кривые, 2, 4) следует также, что увеличение дозы предварительного облучения от 30 до 60 кГр (и пропорциональное повышение концентрации радикалов в образцах) вызывает практически двукратное повышение начальной скорости полимеризации.

Рис. 4. ИК-спектр пропускания пленки ПП (100 мкм) с привитым ПАА (7,7 вес. %, 30 кГр). Стрелками показаны полосы поглощения ПАА

Рис. 5. Зависимость относительной оптической плотности D_{600}/D_{899} в ИК-спектрах пропускания (1) и МНПВО (2) от степени прививки ПАА к ПП

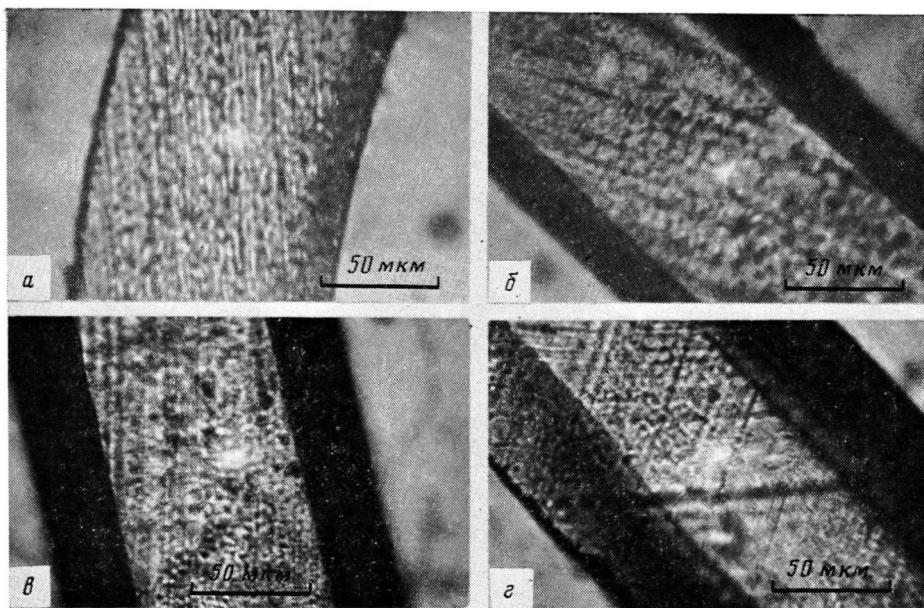


Рис. 6. Микрофотографии поперечных срезов привитых образцов в оптическом микроскопе. Прививка на пленку 100 мкм при 70°, дозе облучения 60 кГр из 10%-ных растворов акриламида в ацетоне. Степень прививки: 9 (α), 35 (β), 63 (γ) и 84 вес.% (ε)

Распределение привитого ПАА по сечению пленки на различных стадиях прививки изучали методами оптической микроскопии и ИК-спектроскопии. На рис. 4 показан ИК-спектр пропускания привитой пленки, который представляет собой аддитивное наложение спектров гомополимеров ПП и ПАА. Для изучения прививки были выбраны полосы поглощения, характерные для ПАА – 600 см⁻¹ и ПП – 899 см⁻¹. Последняя полоса является структурно-чувствительной [4]. Однако отсутствие зависимости от процента прививки относительной оптической плотности этой полосы и полосы 973 см⁻¹ (не связанной с конформацией макромолекул ПП) дает основание утверждать, что, во-первых, в изученном интервале степеней прививки конформация макромолекул ПП существенно не изменяется, и во-вторых, полоса 899 см⁻¹ может служить внутренним эталоном.

На рис. 5 сопоставлены результаты измерения относительной оптической плотности полос поглощения 600 и 899 см⁻¹ в зависимости от процента прививки в ИК-спектрах пропускания и МНПВО. Видно, что содержание привитого полимера в поверхностном слое пленки (2–3 мкм) существенно превышает среднее для образца в целом. Это различие особенно велико на начальных стадиях прививки.

Средняя степень прививки в образцах, рассчитанная из спектров пропускания, линейно возрастает с увеличением степени прививки, определенной гравиметрически. Накопление же привитого полимера в поверхностном слое при средней по образцу степени прививки ~20% (через ~1 ч прививки при 70°) почти прекращается. «Предельная» степень прививки в поверхностном слое составляет ~130%.

Приведенные ИК-спектроскопические данные указывают, таким образом, на неоднородное распределение привитого полимера по сечению пленок толщиной 100 мкм на всех изученных стадиях прививки. Этот вывод полностью подтверждается фотографиями поперечных срезов пленок в оптическом микроскопе (рис. 6). Фотографии позволяют видеть характер движения фронта прививки и изменение толщины пленки по ходу процесса. При содержании привитого ПАА 84% (рис. 6, ε) общая толщина пленки составляет ~130 мкм, толщина привитого слоя ~40 мкм (с каждой стороны) и толщина центрального слоя пленки, в котором ПАА практически отсутствует, ~50 мкм.

Заметим также, что для пленок различной исходной толщины при данной степени прививки толщина привитого слоя примерно одинакова. В образцах, полученных прививкой на пленки с исходной толщиной 40 мкм, при степенях прививки 40% и более распределение привитого полимера по всему сечению образцов равномерное.

Приведенных в настоящей работе экспериментальных данных, по-видимому, недостаточно для разработки детальной модели процесса прививки. Такие данные мы надеемся получить в ходе последующих исследований. Однако уже имеющиеся результаты позволяют сделать некоторые важные заключения о механизме этого процесса.

Кинетика гибели радикалов в системе в ходе прививки не коррелирует с кинетикой полимеризации (рис. 1 и 2). Гибель основной части радикалов в зоне прививки существенно опережает полимеризацию. По-видимому, в прививке участвует очень небольшая часть от заготовленных в процессе облучения радикалов. Оценка показывает, что для 20%-ной степени прививки концентрация радикалов, участвовавших в прививке, меньше 10^{17} спин/г. Это означает, что средняя длина кинетических цепей полимеризации весьма высока (больше $2 \cdot 10^4$).

Из полученных данных (рис. 6) можно оценить среднюю степень прививки непосредственно в привитом слое (ΔP_{ac}). Оказалось, что для различных образцов на не очень ранних стадиях прививки значения ΔP_{ac} близки к предельной степени прививки поверхностного слоя пленки, рассчитанной из данных ИК-спектроскопии, а в некоторых случаях даже пре-восходят ее. Отсюда можно заключить, что распределение ПАА по толщине привитого слоя, по-видимому, довольно однородно, а внутренняя граница слоя характеризуется резким спадом концентрации ПАА. Такой вывод подтверждается также сравнительно однородной окраской привитого слоя. Таким образом, полимеризация протекает, вероятно, в выраженным диффузионном режиме при малой толщине фронта реакции на средних и глубоких стадиях прививки.

Заметим в заключение, что об однородности распределения ПАА в привитом слое можно, конечно, говорить лишь условно и на макроскопическом уровне рассмотрения. На микроскопическом уровне однородность в рассматриваемой системе вряд ли возможна вследствие плохой совместимости ПАА и ПП. Однако для наблюдения микрофазовых включений привитого ПАА и определения их размера нужны дополнительные исследования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hayashi K., Murata K., Yamamoto N. // Kobunshi Ronbunshi. 1985. V. 42. № 2. P. 77.
2. Ooi T. // Polymer. 1975. V. 16. № 7. P. 510.
3. Милинчук В. К., Клиншпонт Э. Р., Пшежецкий С. Я. Макрорадикалы. М., 1980. С. 38.
4. Дехант И., Данц Р., Киммер В., Шмольке Р. Инфракрасная спектроскопия полимеров. М., 1976. С. 226.

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

Поступила в редакцию
29.01.1988

I. Yu. Prazdnikova, R. R. Shifrina, S. A. Pavlov, M. A. Bruk,
E. N. Teleshov

POST-RADIATION GRAFTING OF ACRYLAMIDE FROM ACETONE SOLUTION ONTO POLYPROPYLENE FILMS IRRADIATED IN VACUUM. KINETICS OF THE PROCESS AND LOCALIZATION OF THE GRAFTED POLYMER LAYER

Summary

Post-radiation grafting of acrylamide from the acetone solution onto the PP films irradiated in vacuum at room temperature has been studied. Kinetics of grafting was studied for grafting onto films of the 40-300 mkm at 20-70° and 5-20 weight % solution concentration. Macrodistribution of the grafted polymer on polymer films cross-section on various stages of grafting was studied by IR-spectroscopy and optic microscopy methods.