

5. Ерухимович И. Я. Современное состояние и проблемы статистической теории доменной структуры в полимерных системах: Препринт НЦБИ АН СССР Т-07930. Пущино, 1985.
6. Гросберг А. Ю., Хохлов А. Р. Статистическая физика макромолекул. М., 1989.

Институт минералогии, геохимии
и кристаллохимии редких элементов

Поступила в редакцию
12.02.90

УДК 541(64+127):547.391

© 1990 г. Н. К. Китаева, Р. А. Замыслов, М. Г. Дьякова,
Н. В. Шевлякова, В. А. Тверской, И. В. Добров

РОЛЬ КИНЕТИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ ПРИ ПРИВИВОЧНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ НА ПЛЕНКЕ ПОЛИЭТИЛЕНА

Изучено влияние металлилсульфоната натрия на кинетику пострадиационной прививочной полимеризации акриловой кислоты на пленке ПЭНП и распределение привитого полимера по толщине образца. Добавка металлилсульфоната натрия снижает предельную степень прививки и начальную скорость прививочной полимеризации акриловой кислоты. Показано, что ионная проводимость и набухание в воде таких привитых пленок зависят не только от количества привитого полимера, но и от его распределения по толщине образца, которое в конечном счете определяется соотношением скоростей прививочной полимеризации и диффузии мономера в объем полимера-матрицы.

Прививочная полимеризация различного типа мономеров на полимерные материалы (пленки, волокна, гранулы и т. п.) позволяет в широком диапазоне изменять свойства последних. При этом комплекс свойств таких модифицированных материалов зависит не только от общего количества привитого полимера, но и от его распределения в объеме полимера-матрицы. В исследованиях радиационной прививочной полимеризации на полиолефины показано, что материалы с существенно различными свойствами получаются при изменении как условий облучения — генерации активных центров на полимере-матрице [1], так и условий проведения процесса прививочной полимеризации [2]. При равномерном распределении по толщине образца активных центров (захваченных радикалов, либо пероксидов) распределение привитого полимера определяется соотношением скоростей прививочной полимеризации и диффузии мономера в объем полимера-матрицы [3]. Прививочная полимеризация акриловой кислоты (АК) к пленке ПЭ является диффузионно-контролируемым процессом, по мере прохождения которого фронт прививки смещается внутрь образца [1, 4], поэтому снижение скорости полимеризации АК должно привести к выравниванию градиента распределения привитой полиакриловой кислоты (ПАК) по толщине. В настоящей работе исследовали влияние добавок менее активного мономера — металлилсульфоната натрия (МАС) на кинетику прививочной полимеризации АК на пленке ПЭНП и распределение привитого полимера по толщине этой пленки.

Прививочную полимеризацию проводили на пленках ПЭНП толщиной 20 мкм в кипящих водных растворах АК с МАС при суммарной концентрации мономеров 2,9 моль/л, содержащих 2 г/л кристаллогидрата сульфата залесного железа FeSO_4 . Пленки предварительно облучали на воздухе на источнике γ -излучения ^{60}Co (мощность дозы облучения 88 рад/с), при этом содержание пероксидов в пленке, определенное иодометрическим методом [5], составляло 0,073 моль/г. Степень прививки Δp определяли по

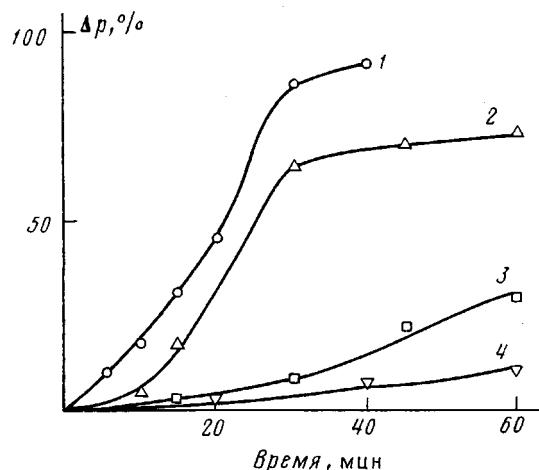


Рис. 1. Влияние МАС на кинетику прививки АК
[МАС]=0 (1); 0,6 (2); 1,0 (3) и 1,4 моль/л (4)

привесу пленок, отмытых водой и высушенных до постоянного веса. Относительное электросопротивление пленок измеряли в 40%-ном водном растворе едкого кали по методике [6]. Набухание пленок в воде и растворе АК определяли по изменению их линейных размеров. ИК-спектры пленок снимали на спектрофотометре ИКС-29, для регистрации спектров МНПВО использовали элемент KRS-5.

Как видно из рис. 1, в отсутствие МАС прививочная полимеризация АК идет с высокой начальной скоростью до высоких предельных Δp . Добавление менее активного мономера МАС приводит к снижению как начальной скорости прививочной полимеризации, так и предельной Δp . Содержание звеньев МАС в сополимере не превышает долей процента, хотя и возрастает с увеличением Δp , на что указывает рост отношения оптических плотностей полос 1034 и 730 см⁻¹, относящихся к симметричным валентным колебаниям SO₃⁻ и деформационным колебаниям метиленовой группы в ПЭ соответственно. При этом соотношение звеньев АК и МАС в сополимере остается неизменным. Эти результаты показывают, что, как характерно для аллиловых мономеров, при взаимодействии МАС с растущим радикалом преобладает деградационная передача цепи [7], и МАС фактически является регулятором прививочной полимеризации АК.

В процессе прививки образец из однослойного гидрофобного превращается сначала в трехслойный с наружными гидрофильными слоями, содержащими привитой сополимер, а затем и однослойный со сплошной гидрофильной фазой привитого сополимера. Рассмотрим, как изменяется толщина привитого слоя при одинаковых Δp в зависимости от концентрации МАС в прививочном растворе. При увеличении концентрации МАС скорость прививочной полимеризации снижается, и следует ожидать увеличения толщины привитого слоя и изменения комплекса свойств, зависящих от морфологии образца. Действительно, в присутствии МАС привитая ПАК более равномерно распределяется по толщине образца. Ниже приведены величины отношений оптических плотностей полосы 800 см⁻¹, характерной для ПАК [8], и полосы 730 см⁻¹ (D_{800}/D_{730}) в спектрах пропускания и МНПВО. У образца, полученного в отсутствие МАС, это отношение в спектре МНПВО выше (1,65), чем в спектре пропускания (0,94). Для образца же, полученного в присутствии МАС (0,7 моль/л), данные отношения одинаковы (1,23 и 1,24 соответственно). Кроме того, хотя для второго образца Δp даже несколько выше, чем для первого (о чём можно судить, сравнивая величины D_{800}/D_{730} , полученные из спектра пропускания), величина D_{800}/D_{730} , полученная из спектров МНПВО, для него ниже.

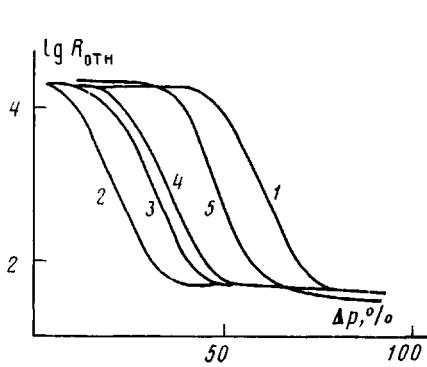


Рис. 2

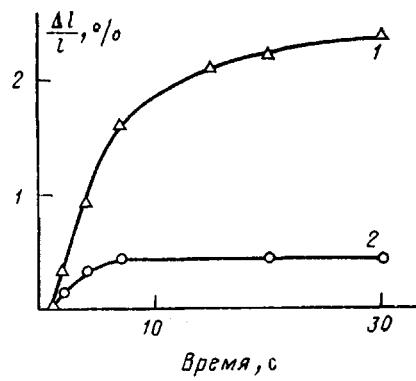


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость относительного сопротивления пленок от Δp при изменении концентрации АК и МАС в прививочном растворе. [МАС], моль/л: 0 (1,5); 0,6 (2); 0,9 (3) и 1,0 моль/л (4) [АК]=2,9 (1); 2,3 (2); 2,1 (3); 1,9 (4) и 5,8 моль/л (5)

Рис. 3. Кинетика изменения линейных размеров пленки ПЭ в АК (1) и ее 40%-ном водном растворе (2). Толщина пленки 100 мкм, температура 95°

Безусловно, что изменения в распределении привитого полимера по толщине пленки отразятся на свойствах, определяемых реализацией сплошной фазы привитого полимера, в частности, ионной проводимости. Из рис. 2 видно, что в отсутствие МАС сплошная проводящая гидрофильная фаза привитого сополимера реализуется при $\Delta p=85-90\%$ (кривая 1). Добавление в прививочный раствор МАС снижает порог образования этой фазы до 35–40% (кривые 2–4). Однако при увеличении содержания МАС в прививочном растворе порог реализации фазы смещается в сторону более высоких, но все же меньших, чем в отсутствие МАС, Δp . Учитывая, что опыты по прививочной полимеризации проведены при постоянной суммарной концентрации АК и МАС в прививочном растворе, такое изменение минимальных величин Δp , при которых реализуется сплошная проводящая фаза, с увеличением концентрации МАС может быть связано с одновременным уменьшением концентрации АК в растворе. Для проверки этого предположения измерено относительное сопротивление пленок, полученных в отсутствие МАС при разной концентрации АК в прививочном растворе. Оказалось, что с уменьшением концентрации АК порог реализации сплошной фазы привитого сополимера смещается в сторону больших Δp (рис. 2, кривые 1, 5). Полученные результаты по распределению привитого полимера по толщине подтверждаются сравнением электронно-микроскопических фотографий сколов пленок.

Как отмечалось выше, распределение привитой ПАК определяется соотношением скоростей прививки и диффузии мономера в пленку ПЭ. Изменение концентрации мономера в прививочном растворе приводит не только к изменению его равновесной концентрации в объеме пленки и, как следствие этого, скорости прививочной полимеризации, но и к изменению его коэффициента диффузии. В работе [3] показано, что в зависимости от природы мономера, растворителя и полимера-матрицы возможны случаи различного влияния концентрации мономера на распределение привитого полимера в объеме полимера-матрицы. На рис. 3 представлены данные по кинетике изменения линейных размеров пленки ПЭ (толщина 100 мкм) при 95° в АК и ее 40%-ном водном растворе, которые отражают кинетику сорбции АК. Видно, что как предельная степень, так и скорость набухания выше в АК. Поэтому увеличение концентрации АК в прививочном растворе приводит к выравниванию ее концентрации по толщине пленки, и следовательно, к более равномерной по толщине прививке.

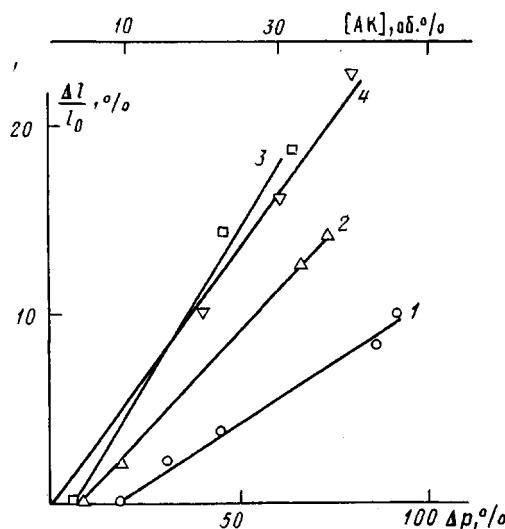


Рис. 4. Влияние концентрации МАС (1-3) и АК (4) в прививочном растворе на относительное удлинение при набухании привитых пленок в воде. [МАС]=0 (1); 0,6 (2) и 0,7 моль/л (3). 4 – $\Delta p=90\%$

Зависимости изменения линейных размеров образцов привитых сополимеров при набухании в воде подтверждают полученные результаты. Следует ожидать низких степеней набухания для образцов, в которых сохраняется внутренний ненабухающий слой непривитого ПЭ и высоких для образцов с равномерным распределением гидрофильной фазы по толщине. Действительно, для пленок, полученных в отсутствие МАС, с одинаковой $\Delta p=90\%$ увеличение концентрации АК в прививочном растворе способствует увеличению степени набухания образцов (рис. 4). Из этого же рисунка видно, что при низких Δp набухание отсутствует; в данных образцах реализуется трехслойная структура. При добавлении в прививочный раствор МАС изменение линейных размеров происходит при меньших Δp , чем в отсутствие МАС, что также свидетельствует о более равномерном распределении гидрофильной фазы по толщине образца.

Таким образом, при диффузионно-контролируемом процессе прививочной полимеризации добавка менее активного мономера позволяет снизить порог Δp , при котором реализуется сплошная фаза привитого полимера.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Бурухин С. Б., Файзи Н. Х., Бабкин И. Ю., Плотников В. Г. // Докл. АН СССР. 1989. Т. 304. № 3. С. 637.
- Kaji K. // J. Appl. Polym. Sci. 1986. V. 32. № 4. P. 4405.
- Odian G., Lee D.-H., Patel V., Rabie A., Zahran A. H. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1984. V. 22. № 3. P. 769.
- Венгерова Н. А., Рудман А. Р., Эльцефон Б. С., Снегирева Н. С., Шилохвост В. П., Цивинская Л. К., Калюжная Р. И., Сидорова Л. П., Решетилова Т. И., Кабанов В. Я., Зезин А. Б. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 6. С. 1245.
- Савостьянов В. С., Крицкая Д. А., Пономарев А. П. // Химия высоких энергий. 1986. Т. 20. № 2. С. 153.
- Жиготинский П. Б. Пористые перегородки и мембранны в электрохимической аппаратуре. Л., 1978. С. 72.
- Кабанов В. А., Зубов В. П., Семчиков Ю. Д. Комплексно-радикальная полимеризация. М., 1987. С. 256.
- Дехант И., Данц Р., Киммер В., Шнольке Р. Инфракрасная спектроскопия. М., 1976. С. 471.

Обнинский филиал Научно-исследовательского
физико-химического института им. Л. Я. Карпова
Московский институт тонкой химической
технологии им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
12.02.90