

УДК 541.64:542.952:547.391

ФОРМИРОВАНИЕ МИКРОГЕТЕРОГЕННОЙ ПОЛИМЕР-ПОЛИМЕРНОЙ СИСТЕМЫ В ПРОЦЕССЕ ПРИВИТОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ НА ПОЛИЭТИЛЕНОВОЙ И ФТОРОПЛАСТОВОЙ МАТРИЦАХ

© 1993 г. А. В. Дмитренко, А. М. Меш, М. И. Серушкин,
М. Д. Пукшанский, Т. Г. Агнивцева, А. Г. Корчагин, С. С. Иванчев

*Охтинское научно-производственное объединение "Пластполимер"
195108 Санкт-Петербург, Полюстровский пр., 32*

Поступила в редакцию 12.10.92 г.

С позиций представлений о микро- и макрокинетической неоднородности проанализированы особенности привитой полимеризации акриловой кислоты, инициируемой полиэтиленовой и фторопластовой матрицами в виде пленки. Показано, что кинетическая неоднородность полимеризационной системы обусловлена не только характером процесса, протекающего в водной среде, но и микронеоднородностью полимерной матрицы – наличием аморфной и кристаллической фазы. Это определяет природу и локальную концентрацию активных центров прививки, характер диффузионных процессов, и, как следствие, молекулярную массу и характеристики распределения привитых цепей, структуру и свойства формирующейся микрогетерогенной системы. Установлена возможность вовлечения в полимеризационный процесс активных центров, локализованных в кристаллической фазе полимера.

Привитая полимеризация виниловых мономеров, инициируемая полимерными матрицами, является перспективным способом модификации полимеров, позволяющим придавать им ряд ценных поверхностных и объемных свойств (ионообменных, антистатических, адгезионных и т.д.). Существенным преимуществом привитой радикальной полимеризации является возможность создавать из термодинамически несовместимых компонентов устойчивые композиционные системы, превосходящие по ряду свойств механические смеси полимеров.

Особенность рассматриваемого гетерогенного процесса состоит в том, что привитая полимеризация протекает непосредственно в полимерном теле, играющем роль среды для химической реакции. При этом привитая полимеризация акриловой и метакриловой кислот в водных растворах, инициируемая из полиэтиленовой и фторопластовой матриц, как известно, носит фронтальный характер, поскольку транспорт мономера и восстановителя в объем матрицы становится возможным лишь по мере ее полимеризационной модификации [1]. Однако такую полимеризационную систему, по нашему мнению, следует рассматривать как кинетически неоднородную не только на макро-, но и на микроуровне, поскольку фазовое состояние полимерной матрицы – наличие аморфных и кристаллических областей – определяет природу и локальную концентрацию активных центров и степень диффузионных ограничений элементарных реакций в соответствующих микрообластиах полимерной

матрицы. Отсюда понятна целесообразность изучения влияния химической природы и морфологии модифицируемого полимера на особенности привитой полимеризации для определения рациональных путей регулирования структуры и свойств формирующейся микрогетерогенной полимер-полимерной системы. В известных работах, посвященных изучению такого типа гетерогенной полимеризации, акцент на влияние морфологии полимерной матрицы практически не делается. Общепринято, что процесс протекает в аморфных областях полимерной матрицы [2, 3], во внимание принимается плотность полимера с точки зрения влияния на диффузионные процессы.

В настоящей работе проанализированы особенности и некоторые закономерности привитой полимеризации акриловой кислоты (АК) при инициировании из полиэтилена высокой и низкой плотности (ПЭВП и ПЭНП), а также сополимера тетрафторэтоксида с гексафторметиленом (ФЭГ), отличающегося химической природой и морфологией. В отдельных случаях рассмотрены параметры привитой полимеризации метакриловой кислоты (МАК).

Полимеризационной модификации подвергали пленочные материалы, характеристики которых представлены в табл. 1.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Создание потенциально активных центров привитой полимеризации в полимерных матрицах – привитых гидропероксидных групп (ПГП) и за-

хваченных свободных радикалов – осуществляли облучением γ -лучами изотопа ^{60}Co на воздухе (поглощенные дозы 0.2 и 0.05 МГр для ПЭ и 0.05 МГр для ФЭП). Концентрацию свободных радикалов определяли на ЭПР-спектрометре "Рубин", содержание ПГП – на ИК-спектрофотометре фирмы "Bekman" по методике [4] с суммарной погрешностью $\pm 1.5\%$ при доверительной вероятности 0.95, а также методом иодометрии.

Привитую полимеризацию АК и МАК проводили из водных растворов мономеров, содержащих 0.2 г/л восстановителя – Fe^{2+} ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$). Степень прививки (ΔP , мас. %) определяли гравиметрически после экстракции (с целью удаления следов непривитого полимера), промывки и сушки образцов. Степень продвижения привитого слоя в объем матрицы оценивали по величине относительного электросопротивления $R_{\text{отн}}$, которая резко падает в момент объемного распределения привитых цепей; по толщине окрашенных родамином С участков поперечных срезов пленок [5]. $R_{\text{отн}}$ определяли в 40%-ном КОН по методике [6] с суммарной погрешностью результата $\pm 2\%$ при доверительной вероятности 0.95. Толщину окрашенной части поперечных срезов образцов измеряли на оптическом микроскопе "Janamed-2". Фазовую структуру сополимеров исследовали методами дифференциальной сканирующей калориметрии (калориметр ДСК-113 фирмы "Перкин-Эльмер") и большеугловой рентгеновской дифракции (дифрактометр ДРОН-УМ1). Оценку физико-механических свойств образцов проводили на разрывной машине "Zwik" по ГОСТ 14236-81.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Активными центрами привитой полимеризации, инициируемой из облученных полиэтиленовых матриц ПЭНП и ПЭВП, могут быть гидропероксиды и свободные радикалы (главным образом наиболее стабильные аллильные: $-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$). Гидропероксидные группы образуются при радиационном и пострадиационном окислении свободных радикалов, в первую очередь в аморфной фазе полимеров. Тем не менее недавно установлена возможность окисления радикалов и в кристаллических областях ПЭ [7]. Данный процесс лимитируется диффузией кислорода в кристаллиты ПЭ и зависит от их плотности, размеров и особенностей строения. Так, в ПЭВП скорость гибели аллильных радикалов на воздухе на 2 порядка ниже, чем в ПЭНП. При этом в кристаллитах ПЭВП образуются окисные радикалы RO^\cdot [8]. До недавнего времени общепринятым было мнение о непроницаемости кристаллитов ПЭВП для кислорода, в связи с чем отрицали возможность образования в них долгоживущих окисных радикалов. Отсюда логичным

Таблица 1. Характеристики модифицируемых плечевых полимерных материалов (толщина 25 мкм)

Материал	Плотность, г/см ³	Степень кристалличности, % (рентген)	Степень разветвленности*	Прочность при растижении** σ_r , МПа	Относительное удлинение при разрыве ε_r , %
ПЭНП	0.918	37	2.2	16.5	130
ПЭВП	0.950	65	0.1	18.0	100
ФЭП	2.160	46	–	17.5	110

* Число CH_3 -групп на 100 атомов С.

** В продольном направлении.

представлялось общепринятое мнение о локализации привитой полимеризации лишь в аморфных областях ПЭ.

Активными центрами привитой полимеризации ФЭП могут служить свободные радикалы алкильного R^\cdot или перекисного ROO^\cdot типа, что подробно рассмотрено в работе [9]. Так как кислород легко дифундирует в кристаллиты полностью фторированных полимеров (в отличие от кристаллитов ПЭ), свободные радикалы ROO^\cdot достаточно равномерно распределены в обеих фазах ФЭП [10].

Принимая во внимание эти сведения, нами проанализированы некоторые особенности привитой полимеризации АК и МАК. Из представленных в табл. 2 данных видно, что низкие скорости полимеризации и более высокие значения E_a полимеризации в случае ПЭВП по сравнению с ПЭНП (при одинаковом содержании ПГП-групп) связаны в первую очередь с повышенными значениями E_a стадии инициирования. Причиной этого, очевидно, является затруднение транспорта восстановителя и мономера в высококристаллический более плотный ПЭВП. При инициировании полимеризации АК из ПЭВП, содержащего не только ПГП, но и свободные аллильные радикалы, E_a процесса значительно понижается, так как уменьшаются энергетические затраты на стадию инициирования.

Аналогичные закономерности наблюдаются при сопоставлении кинетических особенностей привитой полимеризации, инициируемой из ФЭП и ПЭНП. Так, E_a полимеризации МАК, несмотря на слабую сорбцию мономера фторопластом, ниже для ФЭП, в котором активными центрами являются свободные радикалы, а не гидропероксиды, как в ПЭ (46.0 и 57.4 кДж/моль соответственно). Сравнительный расчет начальной скорости $V_{\text{нач}}$ привитой полимеризации АК на ПЭНП и ФЭП, сделанный с учетом конкретного объема

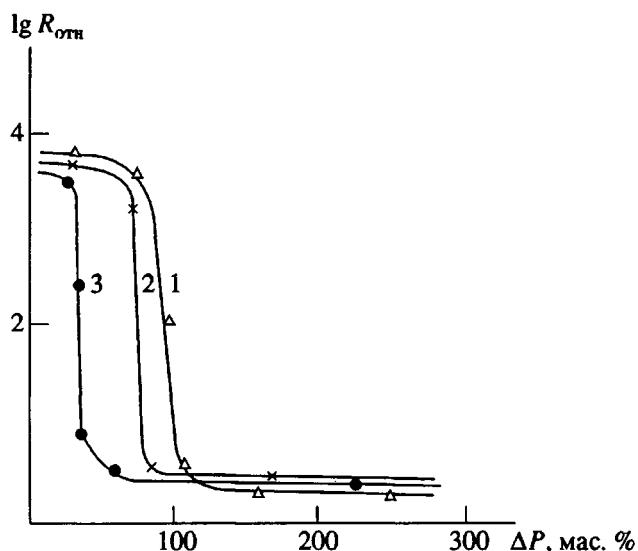


Рис. 1. Логарифмическая зависимость относительного электросопротивления полимеризационно модифицированных ПЭНП (1), ПЭВП (2) и ФЭП (3) от степени прививки ПАК (65°C).

полимерной матрицы, в котором протекает за время τ реакция (измерение размеров зоны реакции сделано методом оптической микроскопии окрашенных срезов пленки), указывает на связь природы полимера с диффузионным характером реакции: $v_{\text{нач}}$ в случае ФЭП в ~2 раза ниже, чем в случае ПЭНП (0.04 и 0.09 моль $\text{l}^{-1} \text{с}^{-1}$ при близких концентрациях активных центров).

Природа полимерной матрицы оказывает влияние не только на кинетику привитой полимеризации, но и на макро- и микроструктуру формирующейся полимер-полимерной микрогетерогенной системы. Так, установлено, что при инициировании реакции из ПЭВП и ПЭНП при одинаковом содержании ПГП в полимерной матрице объем-

ная прививка ПАК на ПЭВП достигается при более низком содержании привитого полимера, чем в случае ПЭНП (рис. 1, табл. 2). Этот факт становится понятным при учете того, что, во-первых, в ПЭВП содержание аморфной фазы, где преимущественно протекает образование привитого полимера, в 1.5 раза ниже, чем в ПЭНП. Во-вторых, в ПЭВП в силу особенностей морфологии и специфики механизма пострадиационного окисления создается более высокая локальная концентрация гидропероксидов в аморфной фазе [8], что может, по нашему мнению, благоприятствовать бирадикальному обрыву растущих цепей. Действительно, расчет средней молекулярной массы привитых цепей (число распавшихся ПГП-групп определяли по разнице начальной их концентрации и остаточной после прививки) показал, что модифицированный ПЭВП характеризуется наличием более коротких привитых цепей ПАК по сравнению с ПЭНП (табл. 2).

При модификации ФЭП наблюдается самое низкое суммарное содержание ПАК, необходимое для объемной прививки полимера (рис. 1), хотя содержание аморфной фазы в ФЭП несколько больше, чем в ПЭВП. При этом расчетное значение ММ привитой ПАК в случае ФЭП оказалось значительно выше по сравнению с ПЭ при близкой начальной общей концентрации активных центров

Тип матрицы	ФЭП	ПЭНП
Концентрация активных центров $N \times 10^{-18}, \text{г}^{-1}$ (общая/в аморфной фазе)	7.0/3.8	8.4/12.0
ΔP , мас. % (при $R_{\text{отн}} = 10$)	45	90
$KM_{\text{расчет}}$ (при $R_{\text{отн}} = 10$)	~72000	~45000

При расчете ММ введен некоторый коэффициент K , учитывающий отличие эффективности инициирования f от единицы. Можно допустить, что в случае инициирования ПГП f несколько ниже, чем

Таблица 2. Сравнительные параметры привитой полимеризации АК к ПЭНП и ПЭВП (толщина пленок 25 мкм; $[\text{Fe}^{2+}] = 0.2 \text{ г/л}; [\text{АК}] = 10.9 \text{ моль/л}; 65^\circ\text{C}$)

Тип матрицы	Концентрация активных центров в матрице			$v_{\text{нач}}$, %/мин	E_a , кДж/моль	Параметры (при $R_{\text{отн}} = 10$)			
	[ПГП] общая, моль/кг	число активных центров в аморфной фазе $N \times 10^{19}, \text{г}^{-1}$	аллильные радикалы $[\text{R}^{\cdot}], \text{спин/г}$			ΔP , мас. %	$K^* M_{\text{расчет}}$ привитой ПАК	σ_p , МПа	ε_p , %
ПЭНП	0.03	2.09	0	10.0	98.0	120	~25000	12.2	100
	0.03	3.9	0	2.6	140.0	80	~9200	14.6	90
ПЭВП	0.02	-	10^{18}	6.6	85.6	75	-	-	-

* K – коэффициент, учитывающий отличие эффективности инициирования f от единицы.

при инициировании стабильными свободными радикалами. Однако при достаточно эффективном окислительно-восстановительном инициировании нет оснований полагать значительных (в 2 и более раз) различий значений f , нивелирующих различия в молекулярных массах ПЭНП и ФЭП.

Высокие значения ММ при небольших ΔP в случае ФЭП свидетельствуют о низкой плотности фиксации привитых макромолекул ПАК. Это логично, так как при одинаковой общей концентрации активных центров в ФЭП и ПЭ их концентрация в аморфной фазе ФЭП много ниже, чем в ПЭ из-за отмеченного выше равномерного распределения инициирующих центров между кристаллической и аморфной фазами ФЭП [10]. Вследствие этого можно предположить большую затрудненность бирадикального обрыва растущих цепей ПАК в ФЭП по сравнению с ПЭНП.

Полученные результаты подтверждают представления о том, что привитая полимеризация АК протекает преимущественно в аморфной фазе полимерной матрицы и зависит от ее содержания, плотности, а также от типа и концентрации активных центров, в ней образующихся.

Вместе с тем полученные данные показывают, что полимеризационный процесс в значительной степени затрагивает и кристаллическую фазу модифицируемых полимеров. Так, параллельно двумя методами (ДСК и рентгеноструктурным анализом) установлено двукратное понижение степени кристалличности модифицированных полимеров по сравнению с исходными (рис. 2 и 3). Одновременно с этим обнаружено, что процесс прививки сопровождается уменьшением не только концентрации ПГП-групп, но и концентрации высокостабильных окисных радикалов RO^{\cdot} (на ~1 порядок), локализованных в кристаллитах ПЭВП: концентрация RO^{\cdot} , по данным ЭПР, уменьшается с 0.20×10^{18} до 0.16×10^{17} спин/г. Чувствительность анализа в случае узкой синглетной линии, характерной для RO^{\cdot} , составляет 2×10^{15} спин/г. Контрольная выдержка радиационно окисленных образцов ПЭВП при температуре реакции 65°C приводит лишь к двукратному понижению концентрации RO^{\cdot} . Эти результаты позволили сделать предположение о возможном вовлечении в инициирование привитой полимеризации активных центров, локализованных не только в аморфной, но и в кристаллической фазе полимерной матрицы.

При анализе возможного механизма вовлечения кристаллитов в полимеризационный процесс следует обратить внимание на характер изменения степени кристалличности x полимерных матриц по мере их модификации (рис. 3). Для ПЭ выделяются два участка: с резким уменьшением x и плавным его изменением. Первый участок соответствует поверхностному и приповерхностно-

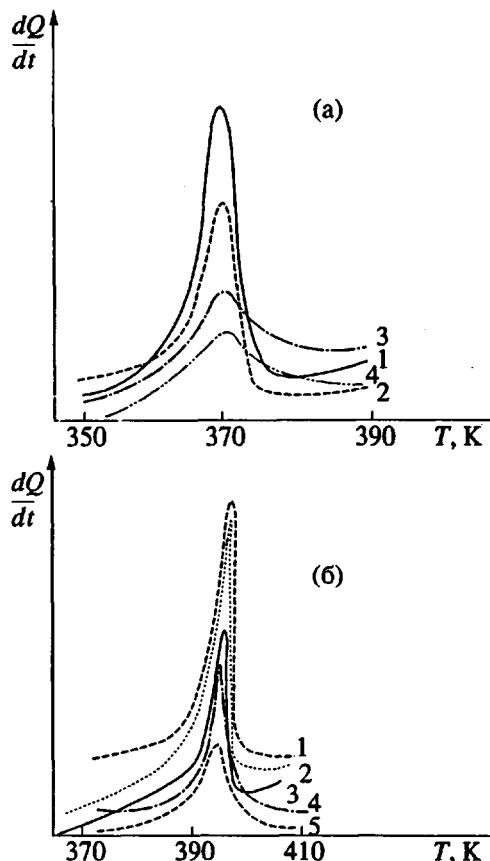


Рис. 2. ДСК-термограммы плавления образцов ПЭНП (а) и ПЭВП (б) с привитой ПАК. ΔP , мас. %: а: 1 - 0; 2 - 51.6; 3 - 98.4; 4 - 299.3; б: 1 - 0; 2 - 39.9; 3 - 99.1; 4 - 170.9; 5 - 207.9.

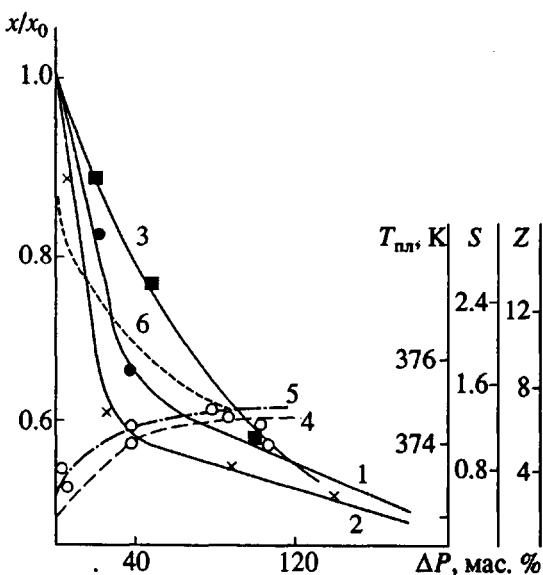


Рис. 3. Зависимость относительной степени кристалличности x/x_0 полимеризационно модифицированного ПЭНП (1), ПЭВП (2), ФЭП (3) и параметров пика плавления образцов модифицированного ПЭНП от степени прививки ПАК; 4 – температура плавления пика $T_{\text{пп}}$; 5 – симметрия пика S ; 6 – вершинность пика Z .

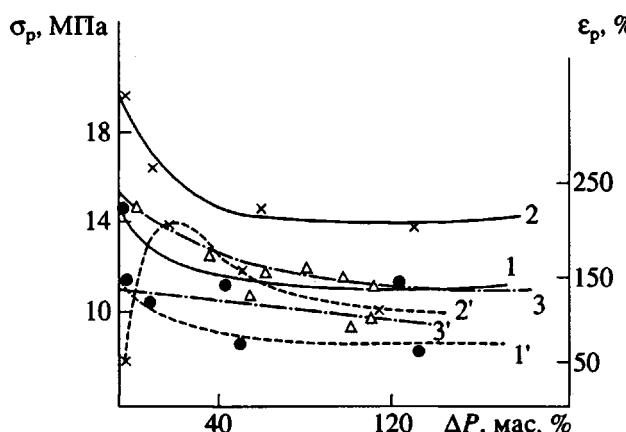


Рис. 4. Зависимость разрывного напряжения σ_p (1 - 3) и относительного удлинения ϵ_p (1' - 3') полимеризационно модифицированных ПЭНП (1, 1'), ПЭВП (2, 2') и ФЭП (3, 3') от степени прививки ПАК.

му распределению привитых цепей. Здесь следует допустить возможность разрушения кристаллитов под действием напряжений, которые могут возникнуть, как известно [11], в полимерной матрице при неравномерном распределении ПАК в объеме – от периферии к центру. Второй участок кривой, видимо, соответствует более глубоким процессам полимеризационной модификации матрицы, происходящим в том числе после достижения объемной прививки ПАК. На этой стадии, можно полагать, вовлекаются в процесс привитой полимеризации кристаллиты через инициирование привитой полимеризации ПГП-группами, сосредоточенными, согласно работе [8], в основном на поверхности кристаллитов. Это обуславливает разрыхление кристаллической фазы, изменение ее химической природы, облегчающее доступ мономера к активным центрам, локализованным в объеме кристаллитов. Добавим, что ранее в работе [8] отмечена возможность использования центров RO[·] в качестве спиновой метки, чувствительной к размерам и плотности кристаллитов. Сглаживание излома на рассматриваемой зависимости в случае ФЭП, по-видимому, является следствием достижения равномерной объемной прививки ПАК при сравнительно низких значениях ΔP .

Анализ термограмм полимеров позволяет судить о качественной стороне изменения фазовой структуры матриц в процессе их модификации. Даже небольшие степени прививки ПАК существенно изменяют характер их плавления (рис. 2). С увеличением значений ΔP уменьшается интенсивность пика плавления $\Delta H_{\text{пп}}$, рост симметричности и базы пика, понижение вершинности $T_{\text{макс}}$ пика плавления несколько увеличивается по сравнению с исходными образцами (от 372 до

374.3 К для ПЭНП и от 393 до 395 К для ПЭВП, рис. 2 и 3). Это означает, что в процессе привитой полимеризации в первую очередь затрагиваются более дефектные и низкоплавкие кристаллические структуры.

Результаты изучения фазовой структуры привитых систем позволяют объяснить характер изменения их физико-механических свойств (рис. 4). С аморфизацией полимерных матриц в процессе привитой полимеризации связано понижение значений разрывного напряжения σ_p (рис. 4). Характер изменения σ_p с увеличением ΔP соответствует характеру изменения степени кристалличности полимеров (рис. 3). Авторы работы [2] констатируют, что увеличение σ_p в системе ПЭ–ПАК связано с ростом ΔP . Это обусловлено упрочнением материала за счет повышения энергии межмолекулярного взаимодействия в полимер–полимерной системе. В то же время при модификации фторопластов в [12] отмечена экстремальная зависимость σ_p от ΔP привитой ПАК.

Эластичность модифицированных полимеров с ростом ΔP , как и следовало ожидать, уменьшается.

Таким образом, кинетическая неоднородность полимеризационной системы в рассматриваемом случае обуславливается в том числе и микрогетерогенностью полимеризационной среды (полимерной матрицы), наличием аморфной и кристаллической фазы. Это определяет природу и локальную концентрацию активных центров привитой полимеризации, характер диффузионных процессов и, как следствие, молекулярную массу и характер распределения привитых цепей, структуру и свойства формирующейся микрогетерогенной системы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дмитренко А.В., Меш А.М., Замыслов Р.А. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 3. С. 525.
2. Круль Л.П. Гетерогенная структура и свойства привитых полимерных материалов. Минск: Изд-во Минского ун-та, 1986. С. 26.
3. Баттерд Т., Трегер Д. Свойства привитых и блоксополимеров. Л.: Химия, 1970. С. 70.
4. Агнивцева Т.Г., Хайкин С.Я., Пукшанский М.Д., Меш А.М. // Анализ полимерных материалов, сырья и сточных вод в производстве полимеризационных пластмасс. Л.: ОНПО "Пластполимер", 1981. С. 33.
5. Поликарпов А.П., Осипенко И.Ф., Круль Л.П. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 5. С. 1013.
6. Животинский П.Б. Пористые перегородки и мембранны в электротехнической аппаратуре. Л.: Химия, 1978.
7. Decker Ch., Mayo F.K., Richardson H. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 1973. V. 11. N. 11. P. 2879.
8. Агнивцева Т.Г. Дис. ... канд. хим. наук. Л.: ОНПО "Пластполимер", 1989.

9. Дмитренко А.В., Серушкин М.И., Меш А.М., Агнивцева Т.Г., Иванцев С.С. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 4. С. 60.
10. Милинчук В.К., Клинишонк Э.Р., Пиежецкий С.Я. Макрорадикалы. М.: Химия, 1980.
11. Миронов Н.А. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1978.
12. El-Sayed A., Hegazy E., Ishigaki I., Rabie A., Dessouki A.M., Okamoto J. // J. Appl. Polym. Sci. 1981. V. 26. N. 11. P. 3871.

Formation of a Microheterogeneous Polymer–Polymer System during Graft Polymerization of Acrylic Acid on Polyethylene and Fluoroplast Matrix

A. V. Dmitrenko, A. M. Mesh, M. I. Serushkin, M. D. Pukshanskii, T. G. Agnivtseva,
A. G. Korchagin, and S. S. Ivanchev

Plastpolimer Research and Production Association Polyustrovskii Pr. 32, St.Petersburg, 195108 Russia

Abstract – Using the concept of micro- and macrokinetic heterogeneity, we studied graft polymerization of acrylic acid on matrices in the form of polyethylene or fluoroplast films. It was found that the kinetic inhomogeneity of a polymerized system is determined not only by the nature of the process proceeding in water solution but also by the microheterogeneity of the polymeric matrix, namely, by the presence of amorphous and crystalline domains. This predetermines the nature and local concentrations of active grafting centers, character of the diffusion processes and, hence, the molecular mass and spatial distribution of grafted chains and the structure and properties of microheterogeneous system obtained. It is shown that active centers of the crystalline phase can be involved in the polymerization process.