

УДК 541.64:539.2

СОСТАВ И РАЗМЕРЫ ПОВЕРХНОСТНОГО И ПЕРЕХОДНОГО СЛОЕВ В МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРАХ¹

© 1997 г. В. Г. Назаров

Военная академия химической защиты
107005 Москва, Бригадирский пер., 13

Поступила в редакцию 13.05.96 г.
Принята в печать 18.09.96 г.

Предложена структурная послойная модель полимерных материалов, гетерофазно модифицированных сильными сульфирующими и фторирующими реагентами. Определен состав поверхностного модифицированного слоя, рассчитаны параметры растворимости полимеров-аналогов и рассмотрена термодинамическая совместимость поверхностного, переходного слоев и немодифицированного объема полимера. Рассчитана толщина модифицированных слоев в зависимости от условий фторирования и сульфирования.

ВВЕДЕНИЕ

Методы гетерофазного фторирования элементарным фтором [1–5] и в меньшей степени сульфирования серным ангидридом [6–8] полимеров интенсивно исследуют и применяют для позитивного изменения их физико-химических свойств. Для оценки полноты протекания реакции в полимере используют массовые характеристики введенных функциональных групп, их содержание, отнесенное к объему материала или площади поверхности, толщину модифицированного поверхностного слоя, а также просто условия проведения обработки [1, 2, 9–12]. Каждый из этих параметров в отдельности страдает односторонностью описания модифицированного полимера. Наиболее эффективными характеристиками модифицированного слоя, отражающими комплекс его свойств, по-видимому, являются состав трансформированного в результате обработки слоя, его условная толщина, концентрационный профиль по толщине и степень модификации.

Цель настоящей работы – определение состава и расчет условной толщины фторированных и сульфированных слоев в полиолефинах для различных режимов модификации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Обработку пленок полиолефинов (ПЭНП, ПЭВГ) элементарным фтором в смеси с инертным газом проводили по методике [10], а модификацию серным ангидридом в соответствии со способом [11]. Определение состава модифициро-

ванных слоев полимерных пленок осуществляли методом электронной спектроскопии для химического анализа (ЭСХА) [9], а состава всей пленки – методом элементного химического анализа, по результатам которого рассчитывали степень модификации (отношение массы введенных в полимер функциональных групп к площади поверхности пленки). У сульфированных пленок по срезам при помощи микроскопа измеряли условную толщину модифицированного слоя (по контрастной темной окраске).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Формируемый в процессе модификации поверхностный слой полимера должен иметь состав и толщину, достаточные для проявления матери-

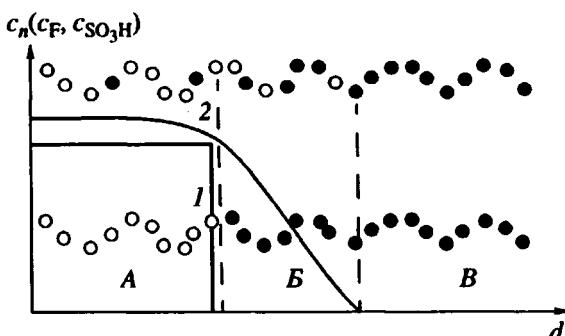


Рис. 1. Схема концентрационного профиля функциональных групп по толщине полимера при фронтальном (1) и “диффузионном” (2) развитии процесса модификации и соответствующие гипотетические “проходные” макромолекулы. Пояснения в тексте.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 95-03-08389).

алом в целом комплекса требуемых свойств. Толщина модифицированного слоя – условное понятие, что отражается схемой, представленной на рис. 1. В зависимости от режима модификации (концентрация реагента, температура, время, природа полимера, соотношение характеристических времен реакции и диффузии реагента) концентрационный профиль введенных в полимер функциональных групп по толщине полимерного материала (от поверхности в объем) может варьироваться от фронтального (1) до кривой с плавно уменьшающейся величиной c_n (2). Приведенная схема отражает строение полимерного материала после модификации – поверхностный слой с постепенным уменьшением концентрации введенных функциональных групп (A), переходный слой, в котором концентрация введенных функциональных групп существенно уменьшается по толщине (B) и немодифицированный объем полимера (B). Здесь же показана гипотетическая “проходная” макромолекула полимера с молекуларно неоднородными фрагментами, расположенными в соответствующих слоях модифицированного полимера. Фронтальный вид концентрационного профиля предполагает равномерную по толщине в слое A степень трансформации химического строения и незначительную толщину переходного слоя B.

Состав поверхностного слоя (до 100 Å) фторированных пленок ПЭНП анализировали методом ЭСХА по спектрам C_{1s} и F_{1s}/F_{2s} , по известным данным энергий связей, отражающим структурные фрагменты (табл. 1). Для описания дополнительных высокоэнергетических состояний углерода вводили состояние C_{1s} в энергией $E_b = 293.2 - 293.6$ эВ помимо основного с $E = 291$ эВ, по которому проводили калибровку спектров.

Анализ спектра C_{1s} показывает, что первоначальный ярко выраженный пик с $E = 285$ эВ, характерный для фрагмента $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)$, трансформируется в пик сложной формы, наблюдаемый в диапазоне 285–292 эВ. Этот экспериментальный факт, а также интенсивный пик F_{1s} , свидетельствуют о том, что произошло обширное фторирование поверхностного слоя. Большую информацию о составе фторсодержащих фрагментов макромолекул можно получить после анализа расщепленного спектра C_{1s} на составляющие по энергиям связей, соответствующим определенным структурным фрагментам (рис. 2). На примере образца ПЭНП со степенью фторирования $C_a^F = 1 \times 10^{-4}$ кг/м² виден вклад каждого структурного фрагмента (по площади под кривой) в общий пик C_{1s} . Подобный анализ выполнен для серии фторированных образцов ПЭНП, результаты которого представлены в табл. 2.

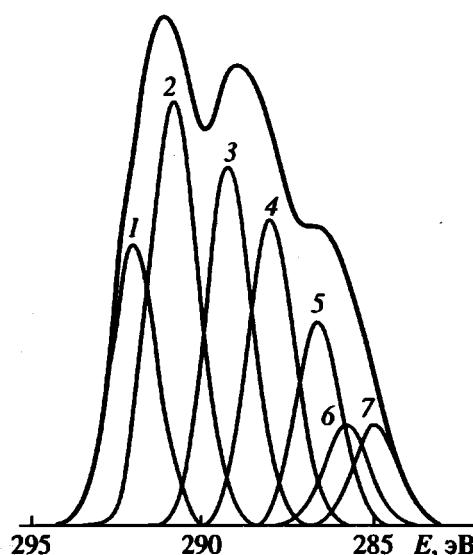


Рис. 2. Спектр ЭСХА фторированной пленки ПЭНП. Номера кривых соответствуют номерам фрагментов в табл. 1.

С увеличением времени обработки растет отношение $F : C$, характеризующее степень замещения атомов фтора на атомы водорода и достигающее при обработке в течение 2 суток величины 1.5 (в сравнении с ПТФЭ, для которого $F : C = 2$) при глубине анализа 50 Å. Полученные результаты указывают на достаточно быстрое фторирование поверхностного слоя толщиной 50–100 Å с последующим диффузионным развитием процесса. С увеличением времени обработки повышается количество групп CF_2 в слое толщиной 50 Å, достигая отношения $\text{CF}_2 : \text{CH}_2 = 29$ при фторировании в течение 2 суток. Тем не менее даже при таких значительных временах экспозиции в этом слое остаются незамещенные атомы водорода, что, с одной стороны, может негативно отражаться на

Таблица 1. Характеристические энергии структурных фторсодержащих фрагментов в ПЭНП по методу ЭСХА

Структурный фрагмент	E , эВ
$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ (1)	285.0
$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CHF}-$ (2)	285.8
$(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CF}_2-)(-\text{CHF}-\text{CH}_2-\text{CHF}-)$ (3)	286.5
$-\text{CH}_2-\text{CHF}-\text{CH}_2-$ (4)	287.9
$-\text{CHF}-\text{CHF}-$ (5)	289.1
$-\text{CH}_2-\text{CF}_2-\text{CH}_2-$ (6)	290.7
$-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$ (7)	291.9

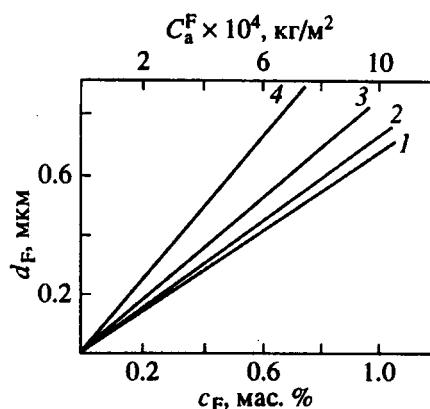


Рис. 3. Зависимости рассчитанной толщины фторированного поверхностного слоя в ПЭНП от концентрации фтора в пленке c_F и степени фторирования C_a^F при условии формирования в поверхностном слое структур полимеров-аналогов фторопластов – поливинилфторида (1), ПВДФ (2), политрифтэтилена (3) и ПТФЭ (4).

физико-химической устойчивости модифицированных полимеров, а, с другой, дает возможность проводить дальнейшие реакции на фторированной поверхности ПЭНП [13].

Распространение реакции вглубь полимера может происходить вследствие диффузии реагента как в молекулярной (F_2), так и в атомарной форме (F^*) [14]. Так как эффективный диаметр молекулы фтора (3.65 Å) значительно больше аналогичной величины для F^* (2.70 Å) [15], рассчитанное по корреляционным уравнениям [16] значение коэффициента диффузии F_2 в ПЭНП (0.08×10^{-7} см²/с) более чем на порядок оказывается заниженным по сравнению с коэффициентом диффузии для F^* (1.0×10^{-7} см²/с). Двухкомпонентный характер диффузии реагента, протекание параллельно химической реакции с полимером, изменение диффузионных параметров по мере

трансформации химического строения поверхностного слоя с одновременным уменьшением реакционной способности последнего затрудняют анализ подобных систем. Тем не менее возможен оценочный расчет условной толщины фторированного слоя по результатам элементного химического анализа пленок ПЭНП известной толщины. Содержание фтора в ПТФЭ $c_{F\ max} = 76$ мас. %. При условии полного замещения атомов водорода на атомы фтора при двусторонней обработке пленки ПЭНП толщиной d толщина фторированного слоя d_F рассчитывается из соотношения

$$2d_F/d = c_F/c_{F\ max} \quad (1)$$

Однако полного послойного замещения атомов водорода на атомы фтора добиться сложно даже при длительном фторировании, как показано выше. Представленные на рис. 3 рассчитанные по уравнению (1) зависимости толщины фторированного слоя от концентрации фтора в пленках ПЭНП отражают широкий диапазон величин d_F , реализуемый при различных режимах фторирования, и формирование в поверхностном слое пленки ПЭНП структурных фрагментов (полимеров-аналогов) ПТФЭ, политрифтэтилена, ПВДФ и поливинилфторида (прямые 1–4 соответственно).

Анализ экспериментальных результатов по фторированию различных полимеров позволяет заключить, что зависимость 1 характерна как правило для обработки низкопроницаемых полимеров (СВМПЭ, ПЭВП) фтором повышенной концентрации (15–30%) при относительно непродолжительной модификации. В этих случаях реакция на поверхности протекает с высокой скоростью, а низкие значения коэффициента диффузии фтора не способствуют распространению ее вглубь. Концентрационный профиль таких фторированных полимеров близок по форме к зависимости 1 на рис. 1. Для высокопроницаемых полимеров (поли-4-метилпентен-1, мембранны с пористой структурой), особенно при низкой концентрации фтора (<5%) и значительном времени обработки,

Таблица 2. Результаты анализа спектров ЭСХА фторированных образцов ПЭНП

Время фторирования, мин	$C_a^F \times 10^4$, кг/м ² (данные элементного химического анализа)	$F : C^*$	$CF_2 : CH_2$
40	0.7	1.0	0.4
60	1.0	1.1	2.8
1440	4.1	1.3	14
2880	6.8	1.5	29

* Глубина анализа 50 Å.

реализуется зависимость 4 (рис. 3). Промежуточные случаи фторирования, кстати наиболее реальные, описываются зависимостями, близкими к 2 и 3 (рис. 3). Доказанная многофрагментарность фторсодержащих структур в поверхностном слое фторированного ПЭНП характерна и для других полиолефинов и их сополимеров.

По результатам элементного химического анализа определено содержание серы в сульфирированных пленках ПЭНП известной толщины d . Методом ЭСХА установлено образование сульфогрупп по пику с характеристической энергией $E = 168.8$ эВ, интенсивность которого пропорциональна концентрации реагента и времени обработки. Предположим, что сера содержится в полимере в виде сульфогрупп и степень замещения может варьироваться в широком диапазоне отношения $\text{CH}_2 : \text{SO}_3\text{H} = 10 : 1 - 1 : 1$. Тогда при условии равномерной степени сульфирования по толщине пленки $c_{\text{SO}_3\text{H max}}$, известном содержании сульфогрупп по данным элементного анализа $c_{\text{SO}_3\text{H}}$, толщина сульфированного слоя $d_{\text{SO}_3\text{H}}$ при двусторонней обработке рассчитывается из соотношения

$$2d_{\text{SO}_3\text{H}}/d = c_{\text{SO}_3\text{H}}/c_{\text{SO}_3\text{H max}} \quad (2)$$

Рассчитанные по уравнению (2) зависимости 1–4 и экспериментальная кривая 5, полученная на основе анализа микрофотографий срезов сульфирированных образцов ПЭНП с разной степенью обработки, свидетельствуют о возможности направленного формирования поверхностных сульфирированных слоев различной толщины (рис. 4). Микрофотографии срезов, выполненных перпендикулярно поверхности пленки, позволяют оценить толщину сульфирированного слоя, который имеет четко обозначенную границу с объемом полимера с незначительным по толщине слоем переходной структуры. Последнее обстоятельство позволяет сделать вывод о близком к фронтальному характере образования сульфирированного слоя, соответствующему концентрационному профилю 1 (рис. 1). Изменение цвета пленки ПЭНП при сульфировании от светло-коричневого до черного, отражающего значительную при высоких степенях сульфирования деструкцию полимера, дает возможность в отличие от фторирования визуально наблюдать послойную структуру в зависимости от кинетики модификации.

При малых временах обработки происходит бурное сульфирование поверхностного слоя толщиной 1–2 мкм, затем процесс замедляется и переходит в диффузионно-кинетическую стадию. С ростом степени сульфирования величина $S : C$, отражающая соотношение сульфо- и метиленовых групп, по данным ЭСХА в слое толщиной до 100 Å растет вплоть до обугливания поверхности

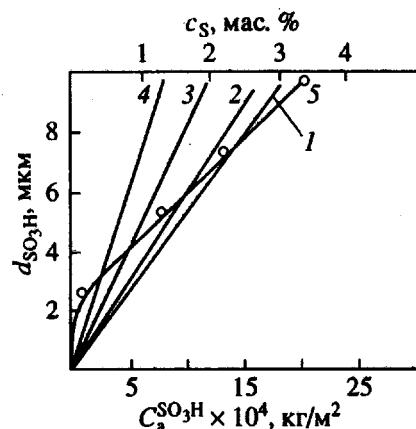


Рис. 4. Зависимости рассчитанной толщины поверхностного сульфирированного слоя от концентрации серы в пленке ПЭНП c_{S} и степени сульфирования $C_a^{\text{SO}_3\text{H}}$ при условии формирования в поверхностном слое структур с отношением $S : C = 0.1$ (1), 0.2 (2), 0.5 (3), 1 (4), 5 – экспериментальная кривая.

ногого слоя с возможным снижением содержания сульфогрупп.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lagow R.J., Margrave J.L. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1974. V. 12. № 2. P. 177.
2. Schonhorn H., Hansen R.H. // J. Appl. Polym. Sci. 1968. V. 12. № 5. P. 1231.
3. Hayes L.G., Dixon D.D. // J. Fluorine Chem. 1977. V. 10. P. 1.
4. Манин В.Н., Назаров В.Г., Гуков А.М. // Высокомолек. соед. Б. 1980. Т. 22. № 2. С. 141.
5. Назаров В.Г., Манин В.Н., Беляков В.К. // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 9. С. 675.
6. Olsen D.A., Osteraas H.J. // J. Polym. Sci. A-1. 1969. V. 7. № 7. P. 1927.
7. Пат. США 4220739. 1980 // РЖХим. 1981. 24C421.
8. Назаров В.Г., Беляков В.К., Манин В.Н., Махмутов Ф.А. // Высокомолек. соед. Б. 1982. Т. 24. № 12. С. 920.
9. Clark D.T., Feast W.J., Musgrave W.K.R., Richtie J. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1975. V. 13. № 4. P. 857.
10. Назаров В.Г., Денисов Е.И., Громов А.Н., Клепиков Е.С., Бантыши А.Н. // Пласт. массы. 1993. № 5. С. 31.
11. Назаров В.Г., Дедов А.В., Семенов А.А. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 1. С. 80.
12. Харитонов А.П., Москвин Ю.Л. // Журн. орган. химии. 1994. Т. 30. № 8. С. 1251.

13. Назаров В.Г. // Коллоид. журн. 1997. Т. 59. № 2.
14. Sheppard W.A., Sharts C.M. Organic Fluorine Chemistry. New York: W.A. Benjamin, Inc., 1969.
15. Mohr J.M., Paul D.R., Tarn Y., Mlsna T., Lagow R.J. // J. Membr. Sci. 1991. V. 55. P. 149.
16. Тепляков В.В. Автореф. дис. ... д-ра хим. наук. М.: ИНХС РАН, 1992.

Composition and Dimensions of the Surface and Transition Layers in Modified Polymers

V. G. Nazarov

*Military Academy of Chemical Warfare Protection,
Brigadirskii per. 13, Moscow, 107005 Russia*

Abstract—A model is proposed for the layered structure of polymers modified with strong heterophase sulfonating and fluorinating agents. The composition of the modified surface layer is determined, solubility parameters for the polymer-analogs are calculated, and thermodynamic compatibility of the surface layer, transition layer, and unmodified bulk of the polymer is considered. The thickness of the modified layers is calculated as a function of the fluorination or sulfonation conditions.