

Влияние степени прививки ПАК и поглощенной дозы излучения блок-сополимера на отношение D_{1710}/D_{1770}

Поглощенная доза излучения, МГр	Время полимеризации, ч	Степень прививки, %	D_{1710}/D_{1770}
0,05	3	5,85	1,1
1,0	0,5	2,85	0,6
»	1	5,4	2,2
»	2	19,75	2,9
»	5	42,0	2,9
»	6	59,0	2,8

на поликарбонате: при поглощенной дозе излучения 1,0 МГр степень прививки не превышает 1 %.

Таким образом, в основном содержание ПАК в блок-сополимере зависит от протекания прививочной полимеризации на полисилоксановых блоках.

Известно [9], что прививка АК к гидрофобным полимерам является диффузионно-контролируемым процессом, который начинается на поверхности и фронтально распространяется вглубь образца. Скорость продвижения фронта прививки определяется диффузией АК в объем полимера. В конечном счете распределение привитого полимера по толщине полимерной матрицы зависит от соотношения скоростей диффузии мономера в объем полимера-матрицы и прививочной полимеризации [10]. С увеличением поглощенной дозы излучения блок-сополимера концентрация образующихся пероксидов растет (рис. 3, а), что, в свою очередь, приводит к увеличению скорости прививочной полимеризации (см. рис. 3, б). Поэтому следует ожидать большей локализации ПАК на поверхности образца с увеличением поглощенной дозы излучения.

Спектральные исследования подтверждают эти предположения. Об относительном насыщении поверхности пленки блок-сополимера ПАК можно судить по величине отношения оптических плотностей полос ПАК ($\nu_{C=O}=1710 \text{ см}^{-1}$) и поликарбоната ($\nu_{C=O}=1770 \text{ см}^{-1}$) — D_{1710}/D_{1770} . Анализ ИК-спектров МНПВО пленок блок-сополимера, облученного дозами 0,05 и 1,0 МГр. с ПАК показал (таблица), что при одинаковой степени прививки концентрация ПАК на поверхности выше для пленок с большей поглощенной дозой излучения.

Постоянство отношения оптических плотностей по достижении сравнительно невысокой степени прививки ПАК ($\approx 19\%$) указывает на то, что дальнейшее увеличе-

ние содержания ПАК в образце идет за счет ее медленной прививки в объеме образца.

Таким образом, различная восприимчивость к облучению блоков разной природы в поликарбонатполисилоксановом блок-сополимере, возможность варьирования распределения ПАК по толщине полимера-матрицы позволяют направленно изменять свойства, включая поверхностные, полисилоксанового блока.

Литература

1. Ношей А., Мак-Грат Дж. Блоксополимеры. Пер. с англ. Под ред. Ю. К. Годовского. М., Мир, 1980.
2. Валецкий П. М., Сторожук И. П. Успехи химии, 1979, т. 48, с. 75.
3. Райгородский И. М., Гольдберг Э. Ш. Успехи химии, 1987, т. 56, с. 1893.
4. Крешков А. П. Основы аналитической химии. Т. 2. М., Химия, 1970.
5. Baker D., Charlesby A. J. Polymer, 1968, v. 9, p. 437.
6. Смирнова О. В., Ерофеева С. Б. Блок-сополимеры. М., Химия, 1975.
7. Charlesby A., Pinner S. Proc. Roy. Soc., 1958, v. A 249, p. 367.
8. Рейтлингер С. А. Проницаемость полимерных материалов. М., Химия, 1974.
9. Поликарпов А. П. и др. Высокомолекулярное соед., 1984, т. А26, № 5, с. 1013.
10. Odian G. e. a. J. of Polymer Sci, Polymer Chem. Edition, 1984, v. 22, p. 769.

УДК 678.743.4-278:541.64

Поверхностная гидрофилизация фторопластовых мембран

Г. К. ГОРЯЧЕВА, С. В. БУДРИС,
В. А. ТВЕРСКОЙ, И. П. ЧИХАЧЕВА,
С. Д. СТАВРОВА, В. Г. КАРАЧЕВЦЕВ,
Н. В. АМЕЛИНА

Высокая химическая стойкость, гидрофобные и диэлектрические свойства обуславливают широкое применение фторсодержащих полимеров в различных областях техники. В работах [1, 2] рассматриваются вопросы изготовления ультра- и микрофильтрационных мембран из фторопластов; отмечается, что существенного улучшения свойств этих мембран можно достичь в результате гидрофилизации их поверхности.

Представляло интерес исследовать возможность гидрофилизации пленки из сополимера винилиденфторида и тетрафторэтилена (фторопласта-42) путем прививочной полимеризации акриловой кислоты (АК) и

за счет реакций полимераналогичных превращений.

Пленку из фторопласта-42 получали поливом его раствора в ацетоне; прививочную полимеризацию АК проводили в ампулах в среде аргона при температуре 40 °С в присутствии соли железа (II). Степень прививки (ΔP) определяли как содержание привитой акриловой кислоты (ПАК) из расчета на 1 г исходного полимера. При обработке щелочью полимер помещали в спиртовой раствор КОН, температуру обработки варьировали в пределах 25—50 °С, время реакции — 10—90 мин. Радиационное облучение осуществляли на ускорителе электронов ЭУ-04 при мощности поглощенной дозы излучения 1500 Гр/с и источнике γ -излучения ^{60}Co с мощностью дозы 5,2 Гр/с, озонирование — на приборе АДС-4, УФ-облучение — лампой ПРК-2. ИК-спектры снимали на приборе ИКС-29, спектры многократно нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО) — с помощью призмы KRS-5. Содержание гель- и золь-фракций определяли экстракцией полимера ацетоном в аппарате Сокслета, вязкость раствора полимера в ацетоне находили при 25 °С.

Известно [3—5], что при действии озона, а также радиации, УФ-излучения или плазмы в атмосфере кислорода в полиолефинах наряду с процессами деструкции и структурирования протекают реакции с образованием карбонильных, гидроксильных, пероксидных и других групп. Образующиеся в этих процессах пероксидные группы, в свою очередь, можно использовать для дальнейшего модифицирования, например для прививочной полимеризации. Анализ ИК-спектров фторопласта-42 после обработки его озонем, УФ-излучением свидетельствует о его относительной инертности к этим видам активации. Только в более жестких условиях при воздействии на образцы ионизирующего излучения можно количественно оценить концентрацию карбонильных групп: в области 1700—1850 см^{-1} появляется полоса поглощения с максимумами при 1710, 1785, 1845 см^{-1} . Поглощение в этой области косвенно подтверждает образование и пероксидных (гидропероксидных) групп [6]. Активность облученного полимера в пост-радиационной полимеризации АК также подтверждает образование в нем пероксидных групп. При этом степень прививки ПАК и оптическая плотность полосы поглощения в области 1700—1850 см^{-1} изменяются симбатно. Так, при поглощенной дозе излучения 0,01 МГр D_{1845} равна 0,015 и ΔP за 3 ч

не превышает 0,9—2,0 %, при ее увеличении до 0,05 МГр D_{1845} возрастает в 4 раза, а ΔP достигает 5,0—8,0 %. В тех же условиях на образцах необлученного полимера прививочная полимеризация не протекает.

Сравнение ИК-спектров пропускания и спектров МНПВО свидетельствует о локализации привитой ПАК в поверхностных слоях пленки. Это связано с тем, что АК не растворяется во фторопластах и ее прививочная полимеризация на полиолефинах, являясь диффузионно-сорбционным процессом, начинается на поверхности и фронтально распространяется внутрь образца. Кроме того, локализация привитой ПАК на поверхности пленки связана с градиентом концентрации пероксидных групп по толщине пленки вследствие низких проницаемости и содержания кислорода во фторопластах [7]. Поверхностное распределение ПАК даже при малой степени прививки (3,0 %) приводит к уменьшению краевого угла смачивания модифицированного образца на 30—40 %.

Симбатная зависимость количества привитой ПАК от поглощенной дозы излучения обуславливает возможность использования для повышения степени прививки больших доз излучения. Однако при воздействии ионизирующего излучения на фторопласты на воздухе процессы деструкции преобладают над процессами структурирования [3]. Действительно, с увеличением поглощенной дозы излучения характеристическая вязкость образцов фторопласта уменьшается (рис. 1) и при дозе выше 0,1—0,13 МГр пленка разрушается. Деструкция полимера под действием ионизирующего излучения препятствует использованию этого метода для модифицирования поверхности фторопласта.

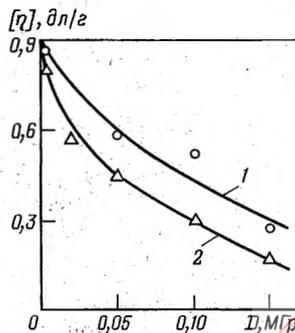


Рис. 1. Зависимость характеристической вязкости полимера от поглощенной дозы излучения. Облучение на воздухе γ -лучами ^{60}Co (1) и ускоренными электронами (2).

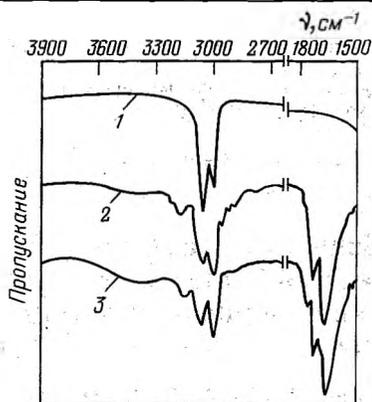
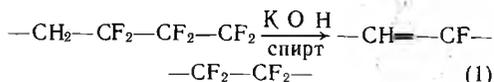


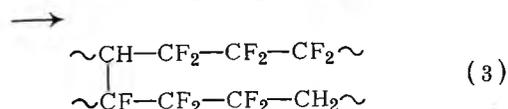
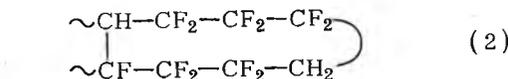
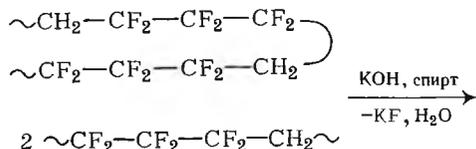
Рис. 2. ИК-спектры пропускания исходного полимера (1), обработанного щелочью (2) и реактивом Фентона (3).

Поэтому были опробованы другие методы модифицирования поверхности полимера. Известно [8], что при обработке растворами щелочей сополимеров винилиденфторида происходит его дегидрофторирование с образованием в цепи макромолекулы двойных связей:



Двойные связи могут быть использованы в реакциях прививочной полимеризации с передачей цепи на полимер или в реакциях модифицирования низкомолекулярными реагентами. Взаимодействие спиртовых растворов щелочей с фторсодержащими полимерами осложняется побочными реакциями, вклад которых зависит от конкретных условий проведения процесса [9, 10]. Проведенные спектральные исследования свидетельствуют об образовании в полимере кроме двойных связей ($1680, 3150 \text{ см}^{-1}$) также продуктов окисления, на что указывает появление полос, характерных для карбонильных ($1620\text{—}1800 \text{ см}^{-1}$) и гидроксильных (3450 см^{-1}) групп (рис. 2). Об участии в реакциях CH_2 -групп полимерной матрицы свидетельствует изменение соотношения интенсивностей полос, характерных для этих групп ($3020, 3068 \text{ см}^{-1}$): ($D_{3020}:D_{3068}$)_{исх} составляет $0,8:1$, ($D_{3020}:D_{3068}$)_{обр} — $1,6:1$, где $D_{исх}$ и $D_{обр}$ — оптическая плотность исходного и обработанного щелочью полимера соответственно. Поглощение в области $2800\text{—}2970 \text{ см}^{-1}$ свидетельствует о наличии в цепи третичного атома углерода, благодаря чему может протекать реакция структурирования. Действительно, после выдержки пленки в

2 н. спиртовом растворе едкого кали при комнатной температуре в течение 60 мин содержание гель-фракции составляет 1%, а при 50°C за то же время образуется $\approx 6\%$ нерастворимой фракции. Сопоставление этих данных с результатами ИК-спектроскопии позволяет представить процесс структурирования фторопласта-42 в процессе его обработки щелочью следующим образом:

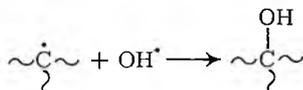
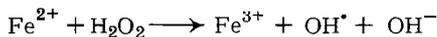


Конкуренция реакций внутри- (2) и межмолекулярного (3) структурирования и окисления с образованием двойных связей обуславливает низкое содержание таких связей. Сравнение ИК-спектров пропускания и спектров МНПВО показывает, что реакция протекает преимущественно на поверхности образца и не затрагивает его внутренние слои.

Известно [4], что двойные связи легко взаимодействуют с озоном. Воздействие озона при его содержании $1 \cdot 10^{-3}$ объемн. % в течение 2 ч приводит к уменьшению оптической плотности при 3150 см^{-1} . Интерпретация изменения спектров в области 1680 см^{-1} осложняется появлением поглощения в той же области карбонилсодержащих продуктов озонирования. Однако содержание поглощенного озона свидетельствует о незначительном количестве двойных связей в макромолекуле полимера. Это подтверждает и тот факт, что объем привитого АК на полимер после дегидрофторирования и последующего озонирования невелик ($\approx 4\%$).

Образование при обработке щелочью в полимерной цепи третичных атомов углерода обуславливает перспективность способа гидрофилизации с использованием окислительно-восстановительной системы. Гидроксильные, алкоксильные, ацильные радикалы обладают высокой активностью в реакции отрыва атома H, особенно реакционно-

способны эти радикалы по отношению к водороду, находящемуся в α -положении к двойной связи или у третичного атома углерода. Исследовали влияние окислительно-восстановительной системы на фторопласт-42 на примере реактива Фентона:



При обработке полимера сначала щелочью, а затем реактивом интенсивность полосы 3150—3400 см^{-1} , относящейся к поглощению валентных колебаний OH-групп, возрастает в 3 раза (см. рис. 2). Сравнение спектров пропускания и спектров МНПВО показывает, что полярные группы образуются преимущественно на поверхности полимера: приведенная оптическая плотность для спектра МНПВО превышает аналогичный показатель для спектров пропускания в 20 раз. Наличие полярных групп изменяет гидрофильные свойства полимера, что подтверждается уменьшением краевого угла смачивания от 82° для исходного образца до 72° для полимера, обработанного 1 н. спиртовым раствором щелочи в течение 1 ч, и до 49° для полимера после такой обработки раствором щелочи с последующим взаимодействием с реактивом Фентона.

Таким образом, проведение реакций полимераналогичных превращений позволяет получать гидрофобные фторопластовые мембраны с гидрофильной поверхностью.

Литература

1. Яминов А. А., Греков А. В. Тезисы докладов IV Всесоюзной конференции по мембранным методам разделения смесей. М., 1987, с. 41.
2. Заявка ФРГ 3528181.
3. Мехлис Ф. А. Радиационная физика и химия полимеров. М., Атомиздат, 1972.
4. Заиков Г. Е., Разумовский С. Д. Озон и его реакции с органическими соединениями. М., Наука, 1974.
5. Горберг Б. Л. и др. Изв. Вузов. Сер. Химия и хим. технология, 1983, т. 26, с. 1362.
6. Chapiro A. Polym. Engng. and Sci., 1980, v. 20, No 3, p. 202.
7. Ханкин Ю. В. и др. Пласт. массы, 1983, № 11, с. 16.
8. Shinohara H. J. Polym. Sci., 1979, v. 17, No 17, p. 1543.

9. Коршак В. В. и др. ДАН СССР, 1987, т. 294, № 1, с. 127.
10. Костров Ю. А. и др. Высокомолекул. соед., 1987, т. А29, № 10, с. 2122.

УДК 678.742.3.01:539.2

Особенности структуры ПП, синтезированного с применением высокоактивного треххлористого титана

Л. Ю. БЫСТРОВА, Л. Н. ЯРОПОЛОВА,
Э. А. МАЙЕР

Ранее было отмечено влияние активности катализатора на структуру синтезируемого полиолефина [1]. При использовании в качестве катализатора полимеризации пропилена высокоактивного микросферического треххлористого титана часто синтезируются частицы полипропилена (ПП) двух типов — «стекловидного» и «матового», а в отдельных случаях — гибридного строения.

Исследовали образцы ПП, синтезированные с применением каталитической системы микросферический $\text{TiCl}_3 + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ в промышленных и лабораторных реакторах суспензионной полимеризацией при давлении мономера 0,55—0,70 МПа и температуре 343—348 К, не подвергавшиеся механической или термической обработке. Полимеры сушили при 298 К в токе азота, фракционировали по типам, определяли средние значения массы и размеров частиц ПП каждой структуры.

Степень кристалличности и структуру частиц ПП определяли по рентгеновским спектрам при величине угла 2θ от 6 до 32°, степень изотактичности — по соотношению интенсивности полос поглощения при 995 и 974 см^{-1} в ИК-спектрах, молекулярно-массовые характеристики — с помощью автоматической вискозиметрии и гель-проникающей хроматографии при 408 К с использованием раствора полимера в *o*-дихлорбензоле. С помощью дифференциального сканирующего калориметра системы «Perkin-Elmer DSC-2» определяли температуру плавления и кристаллизации (включая изотермическую в интервале температур от 378 до 393 К). Строение частиц ПП изучали с помощью оптического микроскопа и путем фотографирования при сканировании температуры, удельную поверхность — методом тепловой десорбции аргона [2—4].

Полученные данные для расфракционированных «стекловидных» и «матовых»