

УДК 541.64:532.73

Поверхностно модифицированные полимеры с высокими барьерными свойствами

В. Г. Назаров

ВИКТОР ГЕННАДЬЕВИЧ НАЗАРОВ — доктор технических наук, заместитель директора Межведомственного центра аналитических исследований в области физики, химии и биологии при Президиуме РАН (МЦАИ РАН). Область научных интересов: структура и свойства высокомолекулярных соединений, полимерные и композиционные наноматериалы и экологически безопасные нанотехнологии, экологические проблемы человека и окружающей среды.

119333 Москва, В-333, ул. Вавилова, д. 44, корп. 2, МЦАИ РАН, тел./факс. (495) 135-20-58, (495) 135-88-25, (495) 135-78-33, E-mail mcai2@ipiran.ru

Одной из важнейших характеристик полимерных материалов является их проницаемость по газам и жидкостям. Причем для изготовления изделий в одних случаях требуются материалы, обладающие повышенной проницаемостью, а в других — наоборот, низкой проницаемостью. Параметры массопереноса веществ особенно важно знать при выборе полимерных материалов для защитных покрытий, упаковочных оболочек, разделительных мембран, емкостей и трубопроводов для хранения и транспортировки химических реактивов и топлив [1].

Анализ тенденций развития фундаментальных работ в области высокомолекулярных соединений и технологий получения новых полимерных и композиционных материалов показывает, что традиционные методы синтеза полимеров (полимеризация и поликонденсация) во многом исчерпали себя и вероятность появления полимеров с характеристиками, существенно превосходящими достигнутый уровень, значительно уменьшилась. В последние годы ускоренно развивается третье общее направление создания новых полимерных материалов — модификация известных полимеров. Среди разнообразных способов модификации полимеров особенно перспективной в практическом и интересной в фундаментальном аспектах является обработка их поверхности. Трансформация структуры поверхностного и переходного слоев позволяет получать на основе известных полимеров качественно иные материалы с комплексом улучшенных физико-химических и эксплуатационных свойств.

Формирование поверхностного слоя как подход к модификации полимеров. Выбор полимера-основы и метода модификации

Трансформация структуры и химического строения поверхностного слоя при гетерофазной модификации полимерного материала приводит к получению специфической многослойной системы. Комплекс необходимых свойств — механическая прочность, стойкость к жидкостям, электрические и теплофизические характеристики — наилучшим образом может

быть реализован оптимальным сочетанием свойств своеобразных слоев, составляющих материал.

Теоретической базой, обеспечивающей эффективный выбор полимера-основы и метода формирования поверхностного слоя, стабильного к внешним воздействиям, являются следующие основные факторы, определяющие физико-химическую устойчивость полимерных материалов [1]:

- полярность полимера и способность вступать в тот или иной вид взаимодействия с контактируемым веществом;

- гибкость макромолекул;

- степень кристалличности и плотность упаковки макромолекул, упорядоченность надмолекулярных структур.

Степень влияния этих факторов на физико-химическую устойчивость полимеров по отношению к низкомолекулярным веществам существенно различна. Это демонстрируют значения проницаемости полимеров — одной из характеристик физико-химической устойчивости полимеров (табл. 1 и 2, приведенные значения получены экспериментально или взяты из [2]).

Как показывают данные табл. 1 и 2, структурные факторы влияют на проницаемость, но в гораздо

Таблица 1

Влияние функциональной группы на газо- и паропроницаемость (P) полимеров

| $(-\text{CH}_2-\text{CHX}-)$, X | $P_{\text{O}_2} \cdot 10^{12}$, $\text{м}^2/(\text{с} \cdot \text{Па})$ [3] | $P_{\text{метанол}}^* \cdot 10^{16}$, $\text{кг}/(\text{м} \cdot \text{с} \cdot \text{Па})$ | $P_{\text{гептан}} \cdot 10^{16}$, $\text{кг}/(\text{м} \cdot \text{с} \cdot \text{Па})$ |
|-------------------------------------|---|---|--|
| —ОН | 0,86 | 3,0 | 0,02 |
| —СОСН ₃ | — | 600 | 0,02 |
| —СN | 0,24 | 5,81 | — |
| —Сl | 50 | 0,65 | 2,91 |
| —F | 90 | 0,79 | 0,24 |
| —СОСН ₃ | 100 | 77 | — |
| —СН ₃ | 900 | — | 770 |
| —С ₆ H ₅ | 2400 | — | 99 |
| —Н (полиэтилен низкой плотности) | 2800 | 3,91 | 680 |

* Проницаемость определяли газохроматографическим методом, 25 °С, относительное давление паров метанола и *n*-гептана $p/p^0 = 0,95-0,98$.

Влияние структурных факторов на газо- и паропроницаемость полимеров

| Полимер | Структурный фактор | $P_{O_2} \cdot 10^{12}$, м ² /(с · Па) [3] | $P_{\text{метанол}} \cdot 10^{16}$, кг/(м · с · Па) | $P_{\text{гептан}} \cdot 10^{16}$, кг/(м · с · Па) | |
|---|--|--|---|--|------|
| Влияние плотности упаковки макромолекул | | | | | |
| | Структура | Характеристика упаковки макромолекул | | | |
| Полиэтилен высокой плотности (960 кг/м ³) | $[-CH_2-CH_2-]_n$ | Упаковка совершенная | 650 | 0,97 | 44 |
| Полипропилен (920 кг/м ³) | $\left[\begin{array}{c} CH_2-CH \\ \\ CH_3 \end{array} \right]_n$ | Плотность упаковки средняя, стерические затруднения из-за метильной группы | 900 | 2,2 | 770 |
| Поли-4-метилпентен-1 (840 кг/м ³) | $\left[\begin{array}{c} CH_2-CH \\ \\ CH_2CH(CH_3)_2 \end{array} \right]_n$ | Упаковка плохая, громоздкий заместитель | 23500 | 66 | 4010 |
| Влияние степени кристалличности | | | | | |
| | Степень кристалличности (%) | | | | |
| Некристаллический полимер | 0 | 26500 [3] | | 3530 | |
| Полиэтилен | | | | | |
| низкой плотности | 50 | 2820 | | 680 | |
| высокой плотности | 80 | 650 | | 44 | |
| Найлон-6,6 | | | | | |
| быстроохлажденный | 20 | 47 | | — | |
| термообработанный | 40 | 8,8 | | — | |
| Влияние ориентации макромолекул [2] | | | | | |
| | Степень ориентации (%) | | | | |
| Полипропилен | 0 | 900 | | | |
| | 300 | 470 | | | |
| Полистирол | 0 | 2500 | | | |
| | 300 | 1800 | | | |
| Полиэтилентерефталат | 0 | 60 | | | |
| | 500 | 30 | | | |
| Сополимер акрилонитрила (70%) и стирола (30%) | 0 | 6,0 | | | |
| | 300 | 5,3 | | | |

большей степени барьерные свойства полимеров зависят от их химической природы (наличие функциональных групп). Так, коэффициент проницаемости по отношению к кислороду, который не вступает в специфическое взаимодействие с функциональными группами полимеров, меняется с варьированием природы бокового заместителя в винильном элементарном звене почти на шесть порядков, тогда как изменение коэффициента проницаемости в зависимости от плотности упаковки и степени кристалличности не превышает полутора порядков, а от степени ориентации — двух порядков. Аналогичные соотношения наблюдаются для проницаемости по метанолу и *n*-гептану, выбранных в качестве модельных, соответственно, полярной и неполярной жидкостей. Безусловно, с изменением природы бокового заместителя структурные характеристики полимера становятся другими, однако это изменение вторично и производ-

но от химического строения. Таким образом, представленные результаты свидетельствуют о преимуществе химического воздействия для модификации поверхностного слоя полимера в сравнении со структурными факторами.

Выбор как полимера-основы, так и химического реагента определяется рядом требований. Реакция между полимером и реагентом должна быть термодинамически возможна и кинетически реализуема в разумном временном интервале. В результате химической модификации свойства полимерного материала должны существенно улучшаться. Технология должна обеспечивать высокую производительность, возможность использования стандартного, надежного и несложного оборудования, экологичность — отсутствие жидких отходов и газовых выбросов, безопасность — отсутствие высоких давления и температуры. Наконец, модификация должна приводить к получению высоко-

го экономического эффекта при незначительной исходной стоимости полимера, реагента и технологического оборудования и высоком техническом и потребительском уровне получаемых изделий.

При выборе полимера, подлежащего модификации, из спектра известных полимеров, вероятно, есть смысл исключить химически стойкие материалы, например политетрафторэтилен, полимеры, подвергаемые деструкции при действии химических реагентов, а также те, которым присущи и без модификации уникальные физико-химические свойства.

По-видимому, получить при химических реакциях нереализованную в известных полимерах структуру достаточно сложно. Практически достижимой целью модификации полимера может быть формирование химического строения поверхностного слоя, подобного строению полимеров, обладающих высоким уровнем физико-химических и барьерных свойств. Способы осуществления этой цели в первом приближении можно определить на основании анализа некоторых свойств наиболее типичных представителей классов полимеров. В рамках такого анализа рассмотрим параметр растворимости δ и с учетом поверхностного характера модификации поверхностное натяжение γ полимеров (привлечение большого количества харак-

теристик может затруднить анализ из-за очевидной и распространенной их противоречивости).

Концепция параметра растворимости широко используется для прогнозирования растворимости полимеров [4, 5], разрушения и растрескивания их под действием жидких сред [6], совместимости полимеров [7], выбора пластификаторов для полимерных материалов и т.п. Параметр растворимости не является непосредственно термодинамической величиной, но он связан с термодинамикой процесса смешения [8]. Преимуществом использования параметра растворимости для оценки физико-химической устойчивости полимера в данном случае является то, что сравниваются характеристики системы полимер—вещество и нет необходимости дополнительно характеризовать их взаимодействие.

Поверхностное натяжение полимеров, характеризующее непосредственно их поверхностные свойства, позволяет осуществить прогноз адгезионных и электрофизических характеристик [7, 9], смачиваемости жидкостями [10, 11], био- и гемосовместимости [7, 12]. В табл. 3 приведены экспериментальные и расчетные значения параметра растворимости и поверхностного натяжения представителей различных классов полимеров, в основном карбоцепных, отли-

Таблица 3

Экспериментальные и расчетные значения параметра растворимости δ и поверхностного натяжения γ полимеров*

| Полимер | Параметр растворимости δ , (МДж/м ³) ^{0,5} | | Поверхностное натяжение γ , мН/м | | | |
|---------------------------------------|--|--------|---|------------------|-------------|--------------------|
| | эксперимент | расчет | эксперимент | | расчет | |
| | | | по краевому углу | по $\gamma_{кр}$ | по парохору | по энергии когезии |
| Политетрафторэтилен | 12,6 | 13,1 | 19 | 18,5 | 26 | 21 |
| Полигексафторпропилен | — | 15,0 | — | 16,5 | 21 | — |
| Полидиметилсилоксан | 15,1 | 12,4 | 20 | 24 | — | 27,5 |
| Политрифторэтилен | 15,5 | 16,5 | 24 | 22 | 24 | — |
| Поливинилиденфторид | — | 16,7 | 33 | 25 | 27 | — |
| Поливинилфторид | — | 16,8 | 37 | 28 | 33 | — |
| Полиэтилен | 16,3 | 17,1 | 33 | 31 | 32 | 31 |
| Полипропилен | 17,7 | 16,9 | — | 29 | 32 | 32 |
| Полибутадиен | 17,1 | 16,4 | — | 32 | 32 | 31 |
| Полистирол | 18,2 | 19,2 | 42 | 38 | 43 | 37 |
| Поливинилацетат | 20,8 | 19,0 | — | 36 | 40 | 39 |
| Поливинилхлорид | 20,6 | 19,7 | 42 | 39 | 42 | 39 |
| Полиуретан | — | 22,4 | 43 | — | 46 | — |
| Поливинилиденхлорид | 22,4 | 21,5 | 40 | 40 | 47 | — |
| Полиметилметакрилат | 22,4 | 18,7 | 40 | 39 | 42 | 36 |
| Полиэтилентерефталат | 20,8 | 21,2 | 43 | 44 | 49 | 45 |
| Поли-бис-фенолкарбонат | — | 20,4 | — | 42 | 49 | 45 |
| Полигексаметиленадипамид (найлон-6,6) | 27,7 | 25,3 | 47 | 46 | 47 | 62 |
| Поливиниловый спирт | 27,3 | 31,6 | — | 37 | 61 | 56 |
| Полиакрилонитрил | 28,6 | 27,7 | — | 44 | 60 | 56 |
| Триацетатцеллюлоза | — | 23,5 | 40 | — | 54 | — |
| Ацетатцеллюлоза | — | 24,9 | 42 | — | 56 | — |
| Гидратцеллюлоза | — | 30,6 | 46 | — | 60 | 53 |
| Сульфированный полиэтилен** | — | 38,1 | 60 | — | 81 | — |
| Окисленный полиэтилен** | — | 19,4 | 42 | — | 41 | — |

* Значения параметров δ и γ взяты из работ [9, 13], в ряде случаев оценивались по методу групповых вкладов Смолла [14] и Ван Кревелена [9]. ** Расчет δ и γ только для сульфированного и окисленного слоев.

чающихся разнообразием химического строения и максимальным диапазоном изменения величин δ и γ . Наблюдаемая пропорциональность между значениями δ и γ для различных полимеров свидетельствует о взаимосвязи объемных и поверхностных свойств и позволяет использовать обе величины для выбора, как полимера-основы, так и метода модификации.

В верхней части табл. 3 (до полигексаметиленадипамида) представлены неполярные и малополярные полимеры, характеризующиеся значительной величиной дисперсионной составляющей межмолекулярного взаимодействия, гидрофобностью, низкой стойкостью, за исключением фторопластов, к алифатическим, ароматическим и гетероциклическим углеводородам и устойчивостью к полярным веществам. Как правило, это линейные алифатические, в том числе фторсодержащие полимеры или гетероцепные и ароматические полимеры с алкильными боковыми группами, имеющие низкие значения параметров δ и γ . Основные усилия по модификации подобных полимеров сосредоточены на повышении их адгезионных свойств, поверхностной электропроводности, гидрофильности, увеличении устойчивости к углеводородам за счет введения в поверхностный слой полярных групп, например гидроксильных.

В нижней части таблицы приведены полярные полимеры (содержат функциональные группы — амидные, аминные, нитрильные, нитро- и сульфогруппы), межмолекулярное взаимодействие которых осуществляется, в основном, за счет дипольной составляющей и по водородным связям. Они характеризуются высокими значениями δ и γ , смачиваются водой, устойчивы к углеводородам, набухают в спиртах и кетонах, хорошо склеиваются и окрашиваются, на них не накапливаются заряды статического электричества. Надо сказать, что модификация полимеров этих классов, уже обладающих рядом практически ценных свойств, менее распространена и она сводится обычно к уменьшению адгезии и повышению стойкости к полярным жидкостям. Заметим, что для сульфированного слоя полиэтилена даются только расчетные значения δ и γ , поскольку полимер с таким химическим строением, получаемый традиционными методами, неизвестен.

Направленное изменение поверхностных свойств полимера-носителя в достаточно широком диапазоне возможно путем введения в макромолекулу функциональных групп, придающих полимеру гидрофобные или гидрофильные свойства. Варьируя условия процесса обработки, можно регулировать степень превращения и тем самым управлять поверхностными характеристиками полимера.

Рассмотрим этот подход модификации полимеров на примере полиолефинов, в частности, полиэтилена. Химическое строение макромолекулы полиэтилена дает значительные возможности для модификации, а его аморфно-кристаллическая структура позволяет осуществлять тепловые и деформационные воздействия с направленным изменением свойств. Кроме того, этот выбор обусловлен широким применением полиэтилена в частности и полиолефинов в целом для изготовления различных изделий. Сам полиэтилен обладает комплексом ценных свойств и в случае успешной модификации сочетание исходных и приобре-

тенных свойств позволит получить более совершенный полимерный материал.

Анализ данных табл. 3 показывает, что по величинам δ и γ полиэтилен занимает среднее положение по отношению к полимерам других типов. Поэтому представляются оправданными, по крайней мере теоретически, попытки трансформировать химическое строение его поверхностного слоя так, чтобы последний приобрел максимальные или минимальные значения δ и γ и соответствующие физико-химические свойства.

Для полимеров группы полиолефинов (а также карбоцепных диеновых эластомеров) и других полимеров, имеющих метиленовые и метильные группы, наиболее результативным по достижению предельной гидрофобности поверхности должно быть фторирование [15–17]. Действительно, фторсодержащие полимерные материалы характеризуются рядом уникальных свойств [18, 19]. Как видно из табл. 3, фторопласты имеют минимальные значения δ и γ . Отсюда следует, что введение атомов фтора в макромолекулы полимера-носителя способно существенно изменить его физико-химические свойства. В предельном случае возможна реализация в поверхностном слое структуры, характерной для политетрафторэтилена.

Что касается достижения максимальной гидрофильности поверхности и соответственно высоких значений параметра растворимости и поверхностного натяжения, то эти свойства обеспечивает введение в макромолекулы таких функциональных групп, как $-\text{OH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{CR}=\text{O}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NCO}$, $-\text{CN}$ и ряда других. Присутствие этих групп в макромолекулах придает полимеру специфические свойства (смачиваемость водой, высокую адгезию), делающие его использование весьма ценным [20]. Однако некоторые из указанных функциональных групп являются нестабильными ($-\text{NH}_2$), другие же не позволяют достигнуть значительной гидрофильности ($-\text{CR}=\text{O}$). По-видимому, наиболее перспективными с точки зрения направленной трансформации строения являются группы $-\text{OH}$ и $-\text{SO}_3\text{H}$. Заметим, что при выборе реагента важна не только потенциальная способность вводимой функциональной группы придавать поверхности полимерного материала те или иные свойства, но и технологичность процесса — приемлемые для промышленной реализации условия модификации и желательная одностадийность обработки. Необходимо обеспечить безопасное проведение модификации и получение минимального количества отходов, причем по возможности не в газовой и жидкой фазах, а в твердой. И, наконец, важен экономический аспект — высокая себестоимость производства модифицированных изделий и наличие потребительского спроса.

С учетом технологичности обработки, степени сложности введения функциональных групп в макромолекулы, комплекса получаемых свойств, стабильности и возможности трансформации в другие функциональные группы для дальнейшего рассмотрения выделены группы $-\text{F}$ и $-\text{SO}_3\text{H}$.

Проницаемость поверхностно модифицированных полимеров: влияние условий химической обработки и свойств проникающих веществ

Развиваемый подход к целенаправленному формированию поверхностного слоя в полимерах путем вве-

дения функциональных групп в макромолекулы позволяет получать полимерные материалы с высокими барьерными свойствами. Для реализации данного подхода необходимо знание закономерностей изменения параметров массопереноса — коэффициентов диффузии и проницаемости — при химической обработке поверхности полимера.

В представленных в этом разделе исследованиях определение параметров массопереноса проводили хроматографическим методом стационарного потока при 30 °С с использованием разработанной диффузионной ячейки [21].

Проницаемость фторированных полимеров

Установлено [22], что фторирование полиэтилена практически не меняет параметры массопереноса метанола: коэффициент проницаемости для исходной пленки полиэтилена равен $1,4 \cdot 10^{-11}$ кг/(м·с), а для фторированной в течение 6 ч смесью фтора (15%) и гелия (85%) — $1,3 \cdot 10^{-11}$ кг/(м·с). В то же время параметры массопереноса *n*-гептана резко уменьшаются с введением фтора в поверхностный слой полиэтилена (рис. 1а). Зависимости коэффициентов проницаемости от времени фторирования описываются ниспадающими кривыми с выходом на участок насыщения. Длина первого, ниспадающего участка кривых зависит от концентрации фтора в газовой смеси и уменьшается с увеличением его концентрации. Этот факт свидетельствует о возрастании скорости фторирования при переходе к более концентрированным смесям фтора с гелием. На втором участке кривых в пределах одной концентрации фтора наблюдается уменьшение скорости фторирования, что является следствием, во-первых, снижения скорости диффузии фтора вглубь полимера в результате протекания реакции в поверхностном слое и образования фторзамещенных фрагментов в макромолекулах, а, во-вторых, следствием уменьшения в ходе фторирования количества активных центров в макромолекулах. К таким активным центрам могут быть отнесены ненасыщенные связи и атомы водорода в α -положении по отношению к ним, а также атомы водорода при третичных углеродных атомах.

Помимо реакций замещения значительную роль при фторировании, особенно в случае высоких концентраций фтора, играют деструктивные процессы, о чем свидетельствует резкое ухудшение прочностных и деформационных характеристик пленок полиэтилена при обработке их фтором при 30%-ном его содержании в смеси в течение более 30 мин. Проявление деструкции может быть замаскировано на начальной стадии реакции вследствие преобладающего влияния на проницаемость полимера резкого изменения химического строения и структуры поверхностного слоя в результате замещения атомов водорода на фтор. Однако по мере увеличения продолжительности обработки высококонцентрированными смесями фтора соотношение скоростей реакций замещения и деструкции должно изменяться в сторону последней. Подтверждением этого является ухудшение физико-механических свойств полимерных пленок при увеличении времени фторирования [39].

Аналогичные зависимости получены и для параметров массопереноса бензола (рис. 1б).

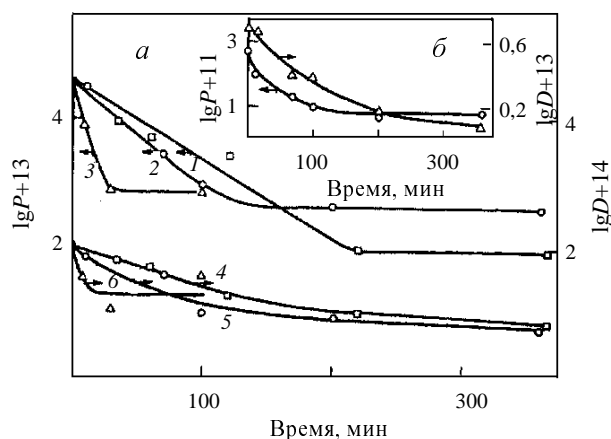


Рис. 1. Зависимости параметров массопереноса (коэффициентов проницаемости *P* и диффузии *D*) *n*-гептана (а) и бензола (б) через пленки полиэтилена низкой плотности от продолжительности их фторирования.

(*P* — в кг/(м·с), *D* — в м²/с). Концентрация фтора в газовой смеси с гелием: 5% (а, кривые 1, 4), 15% (а, 2, 5 и б), 30% фтора (а, 3, б). Толщина пленок 40 мкм

При исследовании фторированных пленок методом ИК-спектроскопии (ИК-Фурье-спектрометр «Инфралюм ФТ-02») установлено, что в области поглощения CF-, CF₂- и CF₃-групп появляется широкая спектральная полоса (1100—1300 см⁻¹), связанная с наложением полос поглощения этих групп в различном химическом окружении. Методом внутреннего эталона [23] получена зависимость отношения оптических плотностей A_{C-H}/A_{C-F} полос поглощения 1450 и 1130 см⁻¹ от времени фторирования (рис. 2а). В условиях эксперимента соблюдается пропорциональность между этими величинами, следовательно, концентрация фтора в полимере пропорциональ-

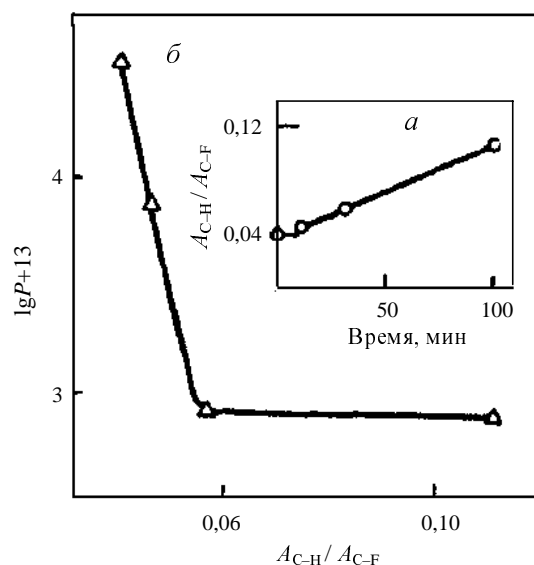


Рис. 2. Зависимости отношения оптических плотностей полос поглощения 1450 и 1130 см⁻¹ A_{C-H}/A_{C-F} от времени фторирования (а) и коэффициента проницаемости *n*-гептана через пленки полиэтилена низкой плотности от отношения A_{C-H}/A_{C-F} (б).

Толщина пленок 40 мкм; состав газовой смеси: 30% фтора и 70% гелия

на времени фторирования. Отсюда можно ожидать, что зависимость коэффициента проницаемости пленки по *n*-гептану от отношения A_{C-H}/A_{C-F} должна описываться кривой, аналогичной той, которая представлена на рис. 1 (кривая 3), что и наблюдается в действительности (рис. 2б).

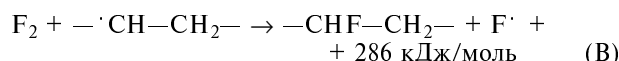
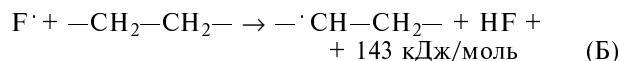
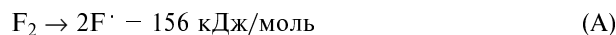
Анализ зависимостей на рис. 1 показывает, что мягкие условия фторирования, т.е. применение низкоконтцентрированных смесей фтора с гелием, позволяют, хотя и при длительной обработке, достичь более существенного снижения коэффициентов проницаемости и диффузии *n*-гептана. Это является следствием интенсивного протекания реакции замещения атомов водорода на фтор при минимальной скорости деструкции.

Таким образом, при прочих равных условиях значительное снижение проницаемости пленок полиэтилена достигается при малом времени обработки высококонтцентрированными газовыми смесями фтора с гелием (15–30% фтора), а для еще более существенного уменьшения проницаемости следует использовать низкоконтцентрированные газовые смеси (15% фтора и менее), но увеличить продолжительность обработки.

Для целенаправленного изменения строения и структуры поверхностного слоя путем проведения гетерофазных химических реакций важным является соотношение времен диффузии τ_D и реакции реагента τ_R с полимерным материалом. В общем случае параметр $\phi = \tau_D/\tau_R$ варьируется в довольно широком диапазоне при изменении температуры химической обработки, так как температурные зависимости коэффициента диффузии реагента в полимере и скорости реакции могут существенно различаться. Наибольшая степень превращения полимера в поверхностном слое достигается, если скорость реакции больше скорости диффузии, т.е. $\phi < 1$.

Рассмотрим, как изменяется со временем соотношение скоростей диффузии фтора в полимере (поли-

этилене) и химического взаимодействия реагента с полимером в ходе его обработки со фтором, т.е. параметр ϕ , и как это соотношение влияет на структуру поверхностного слоя полимера. Реакция фтора с полиэтиленом протекает по цепному свободнорадикальному механизму [26], который описывается следующей схемой:



Из данных о реакциях фтора с простыми алканами известно [24], что энергия активации стадий Б и В очень мала — порядка 0,8 кДж/моль, и это, по крайней мере, на порядок меньше, чем энергия активации диффузии фтора в полиэтилене [25], а после обработки в течение 100 мин эффективные энергии активации диффузии фтора в полиэтилене составляют 10 кДж/моль [25], а реакции фторирования — 12 кДж/моль (расчет по температурным зависимостям). Эти данные позволяют сделать вывод о том, что по крайней мере на первой стадии фторирования вероятны как реакции замещения и присоединения фтора, так и активированная диффузия фтора вглубь полимера, о чем свидетельствуют возрастающие во времени толщина модифицированного слоя и степень модификации полимера C_A^F (содержание фтора в поверхностном слое).

По мере протекания полимераналогичных превращений в поверхностном слое изменяются его физико-химические свойства, результатом чего может быть как некоторое замедление диффузии фтора, так и уменьшение скорости реакции фторирования поверхностных слоев. Это находит свое отражение в изменении хода зависимостей $C_A^F = f(\tau)$ (рис. 3а, кривая 1,

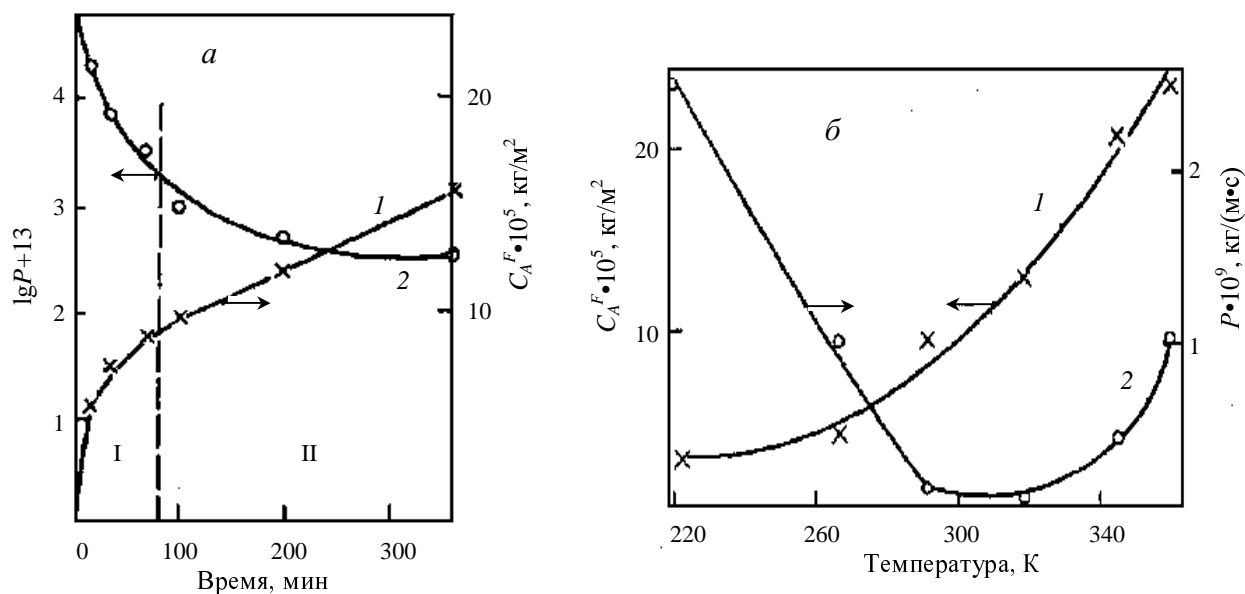


Рис. 3. Зависимости содержания фтора (1) в поверхностном слое полиэтилена C_A^F и коэффициента проницаемости (2) полиэтиленовой пленки по *n*-гептану от продолжительности (а) и температуры (б) фторирования:

Толщина пленки 40 мкм, время фторирования пленки (б) 100 мин

участок II) и $\lg P = f(\tau)$ (кривая 2), т.е. при переходе от участка I к II возрастает параметр ϕ и изменяются условия реакции — переход из кинетической в диффузионно-кинетическую область. Действительно, последовательное замещение атомов водорода на фтор в полиэтилене увеличивает эффективную энергию активации фторирования, первоначально низкую (около 1 кДж/моль), на порядок меньшую эффективной энергии активации диффузии фтора в объем полиэтилена высокой плотности, однако по мере фторирования она еще более возрастает, что обусловлено экранированием связи C—H соседними фторзамещенными фрагментами макромолекул. Результатом является преобладание в глубинных слоях полимера фрагментов —CHF—CHF— по сравнению с фрагментами —CF₂—CH₂—, так как вероятность образования первого из них для полиэтилена низкой плотности в три раза выше, чем второго [26]. С другой стороны, вероятны и химические реакции фтора с макромолекулами, и его диффузия в глубинные слои полимера. Учитывая то, что коэффициенты диффузии одно- и двухатомных газов в полиэтилене и в различных фторопластах близки, можно полагать, что коэффициент диффузии фтора будет изменяться незначительно. Следовательно, правомерно говорить о спектре значений параметра ϕ для слоев, расположенных на различной глубине пленки и о сложном дизайне фторсодержащих фрагментов макромолекул.

Подчеркнем, что величина C_A^F , характеризующая «привес» фтора на единицу площади пленки в результате реакций замещения, присоединения и деструкции, является интегральным параметром и не может в полной мере отражать вновь сформированный уровень физико-химических свойств полимера. Подтверждением этого являются зависимости, представленные на рис. 3б. Как и следовало ожидать, повышение температуры фторирования приводит к увеличению скорости реакции и величины C_A^F , температурная зависимость которой описывается уравнением Аррениуса. Пропорциональное росту C_A^F (или времени обработки) снижение проницаемости, наблюдаемое для фторированных при комнатной температуре образцов (рис. 3а, кривая 2), в рассматриваемом случае не повторяется, зависимость имеет экстремальный характер с минимумом при 20—50 °С (кривая 2). Отсюда следует, что эффективное фторирование может быть осуществлено только при условии отвода тепла из зоны реакции, например, за счет снижения рабочей температуры. Подобный вид зависимости объясняется соотношением скоростей реакций замещения и присоединения фтора, с одной стороны, и термохимической деструкции, с другой. Если до ~320 К превалируют реакции замещения и присоединения фтора, то при температуре выше 320 К отвод тепла затруднен и реакции деструкции полиэтилена, вероятно, начинают играть существенную роль. Данные диффузионного эксперимента являются своеобразным молекулярно-структурным критерием происходящих в результате внешних воздействий изменений структуры полимера. Ухудшение физико-механических свойств пленок полиэтилена низкой плотности, обработанных при температуре выше 320 К, также подтверждает правомерность высказанных суждений. Зависимости величины C_A^F от продолжительности обработки указанных

пленок фтором при различной его концентрации в смеси с гелием представляют собой кривые, имеющие плато насыщения, угол наклона начального участка которых к оси абсцисс возрастает с увеличением содержания фтора в смеси.

Поверхностное фторирование адгезионно связанных многослойных систем, крайними слоями которых является полиэтилен, также может существенно снизить параметры массопереноса жидкостей [39]. В таких многослойных системах, как полиэтилен низкой плотности (ПЭНП)-полиэтилентерефталат (ПЭТФ)-ПЭНП, ПЭНП-гидратцеллюлоза-ПЭНП [27], средний слой, экранированный с обеих сторон полиэтиленом, выполняет роль барьера против проникновения жидкости. Так, параметры массопереноса *n*-гептана — коэффициенты проницаемости и диффузии — при проникании его через трехслойную пленку ПЭНП-ПЭТФ-ПЭНП (15 мкм) составляют соответственно $P = 200 \cdot 10^{-13}$ кг/(м·с) и $D = 0,56 \cdot 10^{-12}$ м²/с, а после ее обработки смесью фтора (5%) с гелием — $0,52 \cdot 10^{-13}$ кг/(м·с) и $0,05 \cdot 10^{-12}$ м²/с.

Таким образом, наличие в многослойных системах нескольких фторированных слоев даже при значительном уменьшении общей толщины приводит к существенному снижению их проницаемости.

Далее рассмотрим зависимость проницаемости поверхностно фторированных полимеров от свойств проникающих жидкостей.

Влияние молекулярной массы жидкостей обсудим на важном в практическом плане примере проникания через пленки *n*-алканов, являющихся компонентами моторных топлив. Известно [28], что с увеличением молекулярной массы жидкого органического вещества в пределах одного гомологического ряда коэффициент диффузии уменьшается, а коэффициент растворимости в полимере часто (но не всегда) наоборот, увеличивается. Для газообразных при комнатной температуре *n*-алканов установлено [29], что проницаемость их через пленки поливинилтриметилсилана уменьшается от метана к бутану за счет более быстрого снижения коэффициента диффузии по сравнению с ростом коэффициента растворимости. Можно ожидать, что и для полиэтилена будет соблюдаться аналогичная зависимость проницаемости по жидким углеводородам. Действительно, коэффициенты массопереноса уменьшаются при увеличении молекулярной массы *n*-алканов (рис. 4).

Анализ вида зависимостей, представленных на рис. 4, показывает, что определяющим фактором снижения коэффициента проницаемости *n*-алканов при проникании через поверхностно фторированный полиэтилен является уменьшение коэффициента диффузии жидкости во фторированном слое полимера и в конечном итоге во всей пленке. Действительно, при незначительной толщине фторированных слоев в сравнении с общей толщиной пленки (1 : 1000÷10000) маловероятно ожидать существенного изменения интегрального коэффициента равновесной растворимости.

Вид кривой 3 рис. 4 свидетельствует о большей эффективности фторирования пленок полиэтилена низкой плотности для снижения их проницаемости по высшим алканам, что закономерно вытекает из предыдущих результатов.

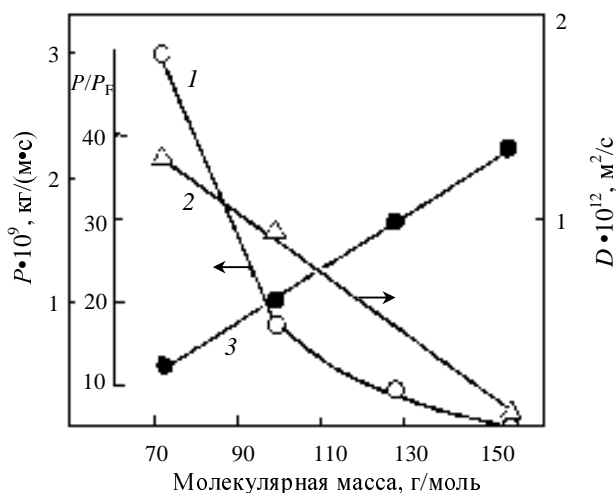


Рис. 4. Зависимости коэффициентов проницаемости P (1), диффузии D (2) n -алканов через пленки полиэтилена низкой плотности толщиной 40 мкм и отношения P/P_F (3) от молярной массы n -алканов.

Толщина пленки 40 мкм, продолжительность фторирования пленки 200 мин

Для исследования влияния гидрофобно-гидрофильного баланса жидкости на проницаемость исходных и фторированных пленок был выбран ряд нормальных спиртов, которые в последние годы применяются в качестве эффективных добавок в моторные топлива. Известно, что по мере увеличения длины углеводородного радикала снижается гидрофильность спирта. При переходе от метанола к гептанолу, т.е. с увеличением молекулярной массы спирта, коэффициент диффузии молекул спирта в полимере уменьшается. Но увеличивающаяся гидрофобность спирта должна приводить к росту его растворимости в полимере. При достижении определенной степени гидрофобности*, начиная с бутанола, рост коэффициента растворимости в полимере оказывается преобладающим над уменьшением коэффициента диффузии, что должно приводить к увеличению коэффициента проницаемости.

Как можно было ожидать, по мере уменьшения гидрофильности спирта поверхностное фторирование полиэтилена все в большей степени будет влиять на коэффициенты массопереноса. Действительно, если фторирование практически не изменяет проницаемость пленок полиэтилена по метанолу, то уже для этанола влияние начинает сказываться. Зависимости отношения коэффициентов проницаемости до (P) и после (P_F) фторирования от степени гидрофобности спирта, представленные на рис. 5, имеют максимум (экспериментальные точки соединены с учетом того, что промежуточных нецелочисленных значений нет). Сложный характер зависимости объясняется конкурирующим влиянием на параметры массопереноса двух факторов — гидрофильности спирта и молекулярной массы. С уменьшением гидрофильности растет растворимость спирта в серединной, нефторированной части пленки, но снижается в поверхностном фтори-

* Условная степень гидрофобности молекулы спирта — целочисленное отношение количества метиленовых групп, в том числе концевой, к количеству гидроксильных групп.

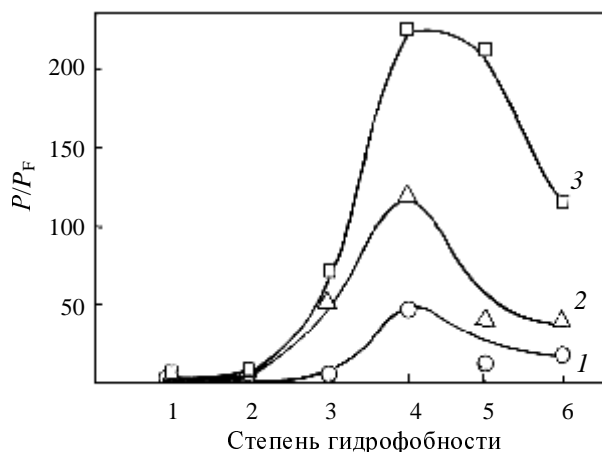


Рис. 5. Зависимости отношения проницаемости по спиртам исходной и фторированной пленок полиэтилена низкой плотности (P/P_F).

Продолжительность фторирования (в мин): 30 (1), 100 (2) и 200 (3)

рованном слое. С другой стороны, с увеличением молекулярной массы спирта коэффициент диффузии через поверхностно фторированную пленку полиэтилена уменьшается.

Восходящая ветвь кривых на рис. 5 (снижение проницаемости фторированной пленки) объясняется уменьшением как коэффициента диффузии, так и коэффициента растворимости при проникании через фторированный слой полиэтилена, а нисходящая ветвь (повышение проницаемости обработанной пленки) отражает возрастание коэффициента проницаемости исходных пленок полиэтилена по отношению к спиртам, начиная с бутанола.

Определяющую роль полярности жидкости при оценке ее коэффициентов массопереноса через поверхностно фторированный полиэтилен подтверждают результаты, представленные в табл. 4. Видно, что с

Таблица 4

Влияние фторирования пленок полиэтилена низкой плотности на коэффициенты массопереноса жидкостей различной полярности.

Толщина пленки 40 мкм, продолжительность фторирования 100 мин

| Жидкость | Дипольный момент, Д | P/P_F | D/D_F |
|--------------------------|---------------------|---------|---------|
| Бензол | 0 | 78 | 70 |
| Толуол | 0,36 | 2,8 | 4,0 |
| Этилбензол | 0,59 | 2,9 | 2,1 |
| <i>o</i> -Ксилол | 0,62 | 1,2 | 1,8 |
| Метилэтилкетон | 2,50 | 6,8 | 10 |
| Ацетон | 2,38 | 2,3 | 1,9 |
| Четыреххлористый углерод | 0 | 8,0 | 2,4 |
| 1,2-Дихлорэтан | 1,44 | 4,4 | 1,7 |
| Хлороформ | 1,87 | 3,6 | 6,7 |

увеличением дипольного момента молекул жидкостей (ароматические и хлорсодержащие углеводороды, кетоны) отношение P/P_F уменьшается, как и в большинстве случаев отношение коэффициентов диффузии D/D_F .

Метод поверхностного фторирования полимеров может быть использован для целенаправленного регулирования их барьерных свойств, в частности проницаемости по низкомолекулярным веществам [17, 22, 30–34]. Наибольшего эффекта снижения проницаемости путем фторирования следует ожидать для полимера с большим содержанием водорода. Так, продемонстрирована высокая эффективность фторирования для снижения проницаемости полиэтилена, используемого для изготовления емкостей и труб [17, 22, 35–56]: фактор снижения проницаемости достигает 10–50 для слабополярных веществ и неполярных веществ с малой молекулярной массой и до 100–500 для неполярных веществ с большой молекулярной массой. Показано уменьшение проницаемости фторированных поливинилового спирта, термоэластичных резин, натуральных и синтетических волокон, полиуретана, полипропилена и полиэтилентерефталата [37, 42, 55, 57]. Уменьшение проницаемости наблюдается и при фторировании радиационно облученного полиэтилена, причем барьерный эффект практически не зависит от дозы облучения в диапазоне 0–40 Мрад.

В ряде работ [58, 59] установлено, что структурные параметры, а также диффузионные и механические свойства дисперсно-наполненных (кальцитом, каолином, графитом) полимеров существенно зависят от качества смешения компонентов, технологии получения материалов и содержания наполнителя в полимерной матрице. Если фторирование практически не изменяет структурные характеристики и механические свойства композиционных материалов, то закономерное снижение проницаемости дисперсно-наполненных полиолефинов по углеводородам в 5–300 раз (в зависимости от их молекулярной массы) фактически нивелирует роль микро- и макрогетерогенной структуры в процессах массопереноса. Сравнение эффектов влияния структурных факторов и фторирования поверхности полимера на проницаемость оказывается явно в пользу последнего (обычно двукратное изменение коэффициента проницаемости полиэтилена низкой и высокой плотности по низкомолекулярным веществам в интервале их степеней наполнения 0–40% (масс.) при прочих равных условиях).

кулярным веществам в интервале их степеней наполнения 0–40% (масс.) при прочих равных условиях).

Из данных табл. 5 видно, что коэффициенты проницаемости пленок из полиэтилена низкой плотности, исходного и фторированного, и фторопластов по *n*-гептану различаются на 3–8 порядков. Несмотря на то, что фтор является самым электроотрицательным элементом (полярность связи С–F равна 1,5 эВ, а С–Н-связи 0,4 эВ) переход от полиэтилена к фторопластам незначительно изменяет энергию межмолекулярного взаимодействия [9, 10], о чем свидетельствует близость энергий когезии полиэтилена низкой плотности и политетрафторэтилена (Ф-4). Однако в ряду полиэтилен, поливинилфторид, политетрафторэтилен происходит закручивание макромолекул вокруг своей продольной оси от плоского зигзага для полиэтилена до полной спирали для фторопласта Ф-4 за счет взаимодействия атомов фтора [18, 19], и, как следствие этого, растет жесткость полимера. Так, энергетический барьер вращения группы CH_2 в полиэтилене, группы CHF в поливинилфториде и CF_2 в фторопласте Ф-4 соответственно равен 11,8, 15,5 и 16,8 кДж/моль. При этом увеличивается плотность полимера. Все эти отмеченные факторы должны способствовать уменьшению коэффициента диффузии, величина которого и определяет общее снижение коэффициента проницаемости по *n*-гептану. Характерно, что коэффициент проницаемости для фторированной полиэтиленовой пленки меньше, чем для фторопласта Ф-32, хотя содержание фтора в последнем в 24 раза больше. Этот факт обусловлен тем, что проницаемость зависит не только от содержания фтора в полимере, но и от его распределения (в макромолекулах) по поверхности и толщине пленки, и, кроме того, наглядно показывает возможности поверхностно модифицированных пленок в существенном повышении их физико-химической устойчивости.

Проницаемость сульфированных полимеров

Обработку полиэтиленовых пленок проводили триоксидом серы и олеумом в стеклянном термостатируемом и герметичном сосуде с последующей промывкой образцов в дистиллированной воде до нейтральной реакции [60, 61]. Как и фторирование, сульфирование пленок полиэтилена низкой плотности приводит к существенному, не меньшему, а при опре-

Таблица 5

Коэффициенты проницаемости пленок исходного и фторированного полиэтилена низкой плотности и фторопластов по *n*-гептану

| Полимер | Структурное звено | Содержание фтора, %(масс.) | Толщина пленки, мкм | $P \cdot 10^{15}$, кг/(м ² ·с) |
|-----------------------------|--|----------------------------|---------------------|--|
| Полиэтилен низкой плотности | —CH ₂ —CH ₂ — | 0 | 90 | 7000000 |
| Полиэтилен фторированный* | —CHF—CH ₂ —CF ₂ —CH ₂ — | 2,2 | 90 | 1200 |
| Фторопласты | | | | |
| Ф-32 | (—CF ₂ —CFCl—) _n —(—CH ₂ —CF ₂ —) _m | 52,63 | 175 | 7000 |
| Ф-26 | (—CH ₂ —CF ₂ —) _n —(—CF ₂ —C(CF ₃)F—) _m | 71,02 | 155 | 430 |
| Ф-42 | (—CF ₂ —CF ₂ —) _n —(—CH ₂ —CF ₂ —) _m | 69,51 | 100 | 0,31 |
| Ф-4 | —CF ₂ —CF ₂ — | 76,00 | 150 | 0,09 |

* 15% F₂ с He при 20 °С в течение 300 мин.

деленных режимах обработки и к большому снижению параметров массопереноса через них неполярных и низкополярных веществ. Представленные в табл. 6 данные показывают значительное уменьшение проницаемости сульфированных полиэтиленовых пленок по сравнению с исходной пленкой. Хотя достигнутые результаты близки к аналогичным параметрам для фторированных пленок, снижение проницаемости сульфированных пленок обусловлено межмолекулярными взаимодействиями иной природы в формируемом поверхностном слое. Образующиеся сульфогруппы и система водородных связей [62] препятствуют растворению в поверхностном слое и диффузии неполярных низкомолекулярных веществ и, наоборот, способствуют растворению и сорбции полярных веществ (например, воды), склонных к образованию водородных связей.

Таблица 6

Влияние степени сульфирования пленок полиэтилена низкой плотности ($C_A^{SO_2H}$) на проницаемость по *n*-гептану.

| Толщина пленок 100 мкм | |
|--|--------------------------------|
| $C_A^{SO_2H} \cdot 10^4$, кг/м ² | $P \cdot 10^{12}$, кг/(м · с) |
| 0 (исходная пленка) | 850 |
| 8,8 | 150 |
| 20 | 55 |
| 27 | 37 |
| 39 | 1,5 |
| 48 | 0,44 |

Достаточно показательной величиной сульфированного слоя полиэтилена является параметр растворимости $\delta = 38,1$ (МДж/м³)^{0,5}, рассчитанный по аддитивным атомным и групповым вкладам [9] (при наличии одной сульфогруппы в элементарном звене полиэтилена). Этот параметр значительно больше, чем у наиболее полярных известных полимеров, таких как полиакрилонитрил, поливиниловый спирт и др.

Анализ представленных на рис. 6 результатов показывает, что поверхностная обработка приводит к существенному снижению проницаемости полимера по отношению к *n*-гептану, величина которого зависит от концентрации сульфорирующего реагента (триоксида серы) и температуры обработки. Очевидно, это связано со скоростью реакции сульфирования и степенью модификации поверхностного слоя полимера, толщина которого, как показали результаты анализа поперечного среза пленки (микроскоп МРЭМ-200), составляет в зависимости от условий обработки от долей до нескольких десятков микрометров. Модифицированный поверхностный слой хорошо различим из-за его контрастной окраски (от светло-коричневой до черной в зависимости от интенсивности обработки), появляющейся в результате частичной карбонизации полиэтилена.

Эти результаты, согласующиеся с данными работы [63], показывают, что появление в поверхностном слое полимера полярных групп приводит к уменьшению в нем растворимости *n*-гептана, к уменьшению его концентрации, и в конечном счете к существенному снижению проницаемости всей пленки.

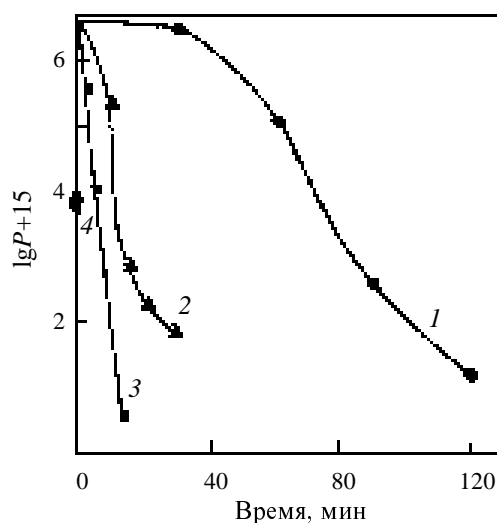


Рис. 6. Зависимость коэффициента проницаемости по *n*-гептану пленок полиэтилена низкой плотности от времени обработки 20%-ным олеумом при 293 К (1) и 313 К (2) и 30%-ным олеумом при 293 К (3) и 313 К (4)

Толщина пленки 40 мкм

Зависимости проницаемости сульфированных в мягких условиях пленок полиэтилена низкой плотности от содержания в них серы, отражающего концентрацию сульфогрупп, и от времени обработки олеумом практически совпадают, что позволяет приписать сульфогруппам решающую роль в наблюдаемом эффекте снижения проницаемости. Окисление полиэтилена также приводит к снижению его проницаемости [64], однако в существенно меньшей степени.

Таким образом, путем поверхностного модифицирования триоксидом серы или олеумом пленок, покрытий и изделий из полиэтилена можно значительно увеличить их барьерные характеристики по жидкостям и повысить эффективность работы изделий в различных условиях эксплуатации.

Полупроницаемые мембраны

Эффективность модификации, в том числе методами фторирования и сульфирования, поверхности полимерных материалов для целенаправленного изменения диффузионных свойств, что позволяет регулировать массоперенос низкомолекулярных веществ, предопределяет перспективность использования этих методов для повышения селективности разделения газовых и жидких смесей с помощью полупроницаемых мембран [65]. Действительно, как было показано выше, модификация поверхности пленок полиэтилена низкой плотности снижает в десятки и сотни раз проницаемость по углеводородам и практически не влияет на перенос метанола, ацетона и некоторых постоянных газов. Возможности поверхностной модификации в изменении газоразделительных свойств мембран иллюстрируют данные, представленные в табл. 7. Эти данные показывают существенный рост селективности разделения смеси He-CH₄ (P_{He}/P_{CH_4}) как при использовании фторированной, так и сульфированной пленки. Увеличение селективности обусловлено значи-

Таблица 7

Газоразделительные свойства исходной, фторированной и сульфированной пленок полиэтилена низкой плотности по смеси гелия с метаном в равном по объему соотношении.

Толщина пленки 50 мкм, градиент давления газа между камерами ячейки 10^5 Па

| Вид обработки | $P_{\text{He}} \cdot 10^7, \text{ м}^2/(\text{с} \cdot \text{Па})$ | $P_{\text{СН}_4} \cdot 10^7, \text{ м}^2/(\text{с} \cdot \text{Па})$ | $P_{\text{He}}/P_{\text{СН}_4}$ |
|--|--|--|---------------------------------|
| Без обработки | 10 | 5,0 | 2 |
| Фторирование (15% F ₂ , 100 мин) | 10 | 0,76 | 13 |
| Сульфирование (C _{SO₃} = 0,06 кг/м ³ , 5 мин) | 10 | 0,70 | 14 |

тельным уменьшением коэффициента проницаемости метана при постоянстве коэффициента проницаемости гелия. Подобный принцип формирования низкопроницаемых поверхностных слоев по отношению к одному компоненту, которые не оказывают влияния на проницаемость по другому компоненту, очевидно, применим и к другим системам [66]. В случае сульфирования этот принцип реализуется за счет специфического взаимодействия, вызывающего повышенную сорбцию одного из компонентов смеси. Модифицирование таким образом поверхностей пленок может стать основой для разработки эффективного способа разделения смесей веществ.

Стабильность поверхностно-модифицированных полимеров. Прогнозирование их проницаемости

В процессе эксплуатации изделия с модифицированной фторированной или сульфированной поверхностью возможно возникновение дефектов в модифицированном слое вследствие воздействия повышенной температуры и деформаций растяжения, изгиба или сдвига, что может существенно снизить достигнутый высокий уровень барьерных свойств, хотя бы за счет ускоренного массопереноса агрессивных газов и жидкостей [67].

В рамках проблемы стабильности конструкционных материалов рассмотрим термо- и деформационную устойчивость поверхностно модифицированных полимеров с использованием в качестве критерия параметров массопереноса через них низкомолекулярных веществ (компонентов топлив, органических растворителей) и возможные способы ее повышения.

Органичное единство поверхностного фторированного слоя и объема полимера, в отличие от традиционных покрытий с адгезионной природой связи, предопределяет особенности термостабильности подобных систем. Из-за незавершенности релаксационных процессов, как правило, в большинстве полиолефинов при повышении температуры резко усиливается тепловое движение макромолекул и структурных элементов, что может привести к перестройке исходной структуры.

Очевидно, что из-за незначительной толщины модифицированного поверхностного слоя трудно добиться существенного изменения теплофизических характеристик всего полимерного материала. Достижение повышенной термостабильности подобных систем возможно посредством постепенного перевода поверхностного слоя в термодинамически более равновесное состояние путем последовательных и взаимосвязанных технологических операций или создани-

ем упругой (каркасной) системы, подобной существующей в резинах. Второй способ для термопластов можно осуществить подбором соответствующих сомономеров с получением термоэластопластов.

Другой способ, основанный на интервальной последовательной модификации материала с промежуточными стадиями термообработки, можно реализовать с использованием операции поверхностного фторирования. Вследствие фторирования и последующей термообработки в поверхностном модифицированном слое пленки полиэтилена низкой плотности возникают различные по форме и размерам дефекты, представляющие собой области исходного полимера. Если провести повторное фторирование, то эти дефекты (области исходного полиэтилена), как и при сульфировании, будут модифицироваться с образованием монолитного слоя. Тогда последующая термообработка (по крайней мере, при температуре не выше предыдущей) термодинамически более устойчивого слоя будет менее разрушительной для него. Подобную последовательность операций можно продолжать до формирования относительно стабильного поверхностного слоя [68].

Устойчивость полимерных материалов к внешним воздействиям во многом определяется проницаемостью по низкомолекулярным веществам. При выборе полимера для тех или иных целей целесообразно априори оценить параметры массопереноса для конкретных систем.

В монографиях [1, 69] всесторонне рассмотрены и разработаны теоретические подходы и представлен значительный объем экспериментальных данных по проницаемости полимеров. Тем не менее, существует необходимость в расширении и обобщении результатов для большого круга полимеров, особенно для систем, способных к сильному специфическому взаимодействию, и полимеров с модифицированной поверхностью.

Величины термодинамического сродства полимера и вещества, характеризующиеся их параметрами растворимости, связаны в первую очередь с сорбцией вещества полимером. Использование коэффициента проницаемости в качестве характеристики стационарного массопереноса, наиболее адекватно отражающей реальные условия эксплуатации изделий, вполне обосновано именно в силу развиваемых в ряде работ [70, 71] представлений об определяющей роли сорбции в проницаемости, особенно для высокопроницаемых систем. Получение удовлетворительных корреляций может служить дополнительным аргументом в пользу этих представлений.

При анализе стабильности полимерных материалов следует учитывать, что проницаемость поверхностно модифицированного полимера по тем веществам, по которым он был малопроницаем до модификации, практически не изменяется, поскольку сохраняется химическое строение материала в объеме, а толщины модифицированного слоя, как правило, незначительны в сравнении с общей толщиной полимерного изделия.

Зависимость коэффициента проницаемости по *n*-гептану от параметра растворимости δ полимера имеет вид кривой, ниспадающей в сторону меньших (больших) значений параметра растворимости.

Меньшей разности параметров растворимости компонентов (полимера и проникающего вещества) соответствует большая проницаемость полимера, за исключением фторопластов. Эти результаты иллюстрируют правомерность предложенного подхода по выбору полимеров и методов модификации для эффективного повышения физико-химической устойчивости полимерных материалов и регулирования их проницаемости. На основе полиолефинов (и неполярных эластомеров) путем гетерофазного фторирования формируются поверхностные структуры, подобные существующим во фторопластах (и фторкаучуках), со специфическими характеристиками, в том числе и низкими значениями параметра растворимости. Последним (фторопластам) как известно, свойственна высокая химическая стойкость. С другой стороны, существенное повышение полярности поверхностного слоя полимера с реализацией сильных межмолекулярных взаимодействий экспериментально достигается гетерофазным сульфированием полиолефинов с высокими значениями δ для этого слоя, устойчивого к неполярным веществам, а также хлорированием и окислением.

Наблюдаемая пропорциональность между параметром растворимости δ и поверхностным натяжением γ для различных полимеров позволяет использовать обе величины для выбора как полимера-носителя, так и метода модификации. Кроме того, по известным эмпирическим соотношениям [9] одну из этих величин можно рассчитать, располагая значением другой:

$$\gamma = \delta^{4/3}$$

Гетерофазная модификация полиолефинов позволяет сформировать поверхностный слой с такими значениями δ , которые дают возможность получать низкие величины проницаемости как при фторировании [$\delta < 16,5$ (МДж/м³)^{0,5}], так и при сульфировании [$\delta > 32$ (МДж/м³)^{0,5}].

Гетерофазное хлорирование и окисление полиэтилена низкой плотности приводит к незначительному (по сравнению со фторированием и сульфированием) уменьшению коэффициента проницаемости по *n*-гептану. Это и следовало ожидать по основанию соответствующих значений параметра растворимости и поверхностного натяжения для полимеров-аналогов (для хлорирования) — поливинилхлорида и поливинилденхлорида (см. табл. 3), а также учитывая невысокую гидрофильность полимеров, содержащих карбонильные группы, преимущественно образующиеся при окислении полиэтилена низкой плотности [72].

В отличие от результатов исследований проницаемости по *n*-гептану, оказалось невозможным установить явно выраженную взаимосвязь между проницаемостью по метанолу и параметрами растворимости полимеров. Взаимодействие полярных низкомолекулярных веществ и полимеров не поддается описанию с помощью традиционного параметра растворимости δ , так как картину усложняет наличие сильно полярных групп и в еще большей степени водородных связей (внутри- и межмолекулярных). С учетом этих взаимодействий установлена зависимость между проницаемостью по метанолу и параметром растворимости полимера по водородным связям δ_H . Эта зависимость выражается кривой с четким максимумом вблизи соответствующих значений δ_H для метанола. Показано, что и в случае полярных веществ фторирование повышает физико-химическую стойкость полимеров, формируя гидрофобную поверхность и смещая δ в область низких его значений, так же как и сульфирование увеличивает δ до значений, когда межмолекулярные взаимодействия в поверхностном слое полимера становятся интенсивнее взаимодействий между диффундирующим веществом и полимером.

Развиваемый подход применим для широкого круга систем полимер—химический реагент—диффундирующее вещество с учетом определяющих свойств (проницаемость, смачиваемость, адгезия), которые необходимо придать поверхностно модифицированному полимеру в целом как специфической многослойной системе [73, 74].

Практические аспекты применения поверхностно модифицированных полимеров

Оценку эффективности поверхностного фторирования и сульфирования для снижения проницаемости полиэтилена по топливам проводили по сохраняемости ряда жидкостей в контрольных и поверхностно фторированных и сульфированных емкостях. Гравиметрическим методом измеряли убыль во времени массы емкостей с топливом [17]. Полученные результаты представлены в табл. 8. Из этих данных видно, что проницаемость по бензину при односторонней обработке фторированием уменьшается в 20 раз, по дизельному топливу — до 65 раз, при двусторонней модификации по бензину — до 100 раз, по дизельному топливу — свыше 250 раз. С использованием поверхностного сульфирования достигнуты столь же высокие результаты. Кроме того, существенно уменьшается удельное поверхностное электрическое сопротивление (с 10^{15} до 10^8 Ом/см), что значительно снижает вероятность искрообразования при перекачке топлив [75].

Кроме того, проведена оценка влияния поверхностного фторирования тары из полиэтилена на сохраняемость в ней *n*-ксилола (растворитель для ряда химических средств защиты растений). Получены следующие результаты: при хранении ксилола в емкостях (1 л) из исходного полиэтилена высокой плотности и обработанного фтором снижение массы емкости с ксилолом за 28 сут. при нормальных условиях составило 88,80 г (26%) и 0,45 г (0,08%), соответственно. Следовательно, поверхностное фторирование увеличивает барьерные свойства полимерной тары по ксилолу

Таблица 8

Экспериментальные результаты по определению топливонепроницаемости емкостей из исходного, фторированного и сульфированного полиэтилена высокой плотности.

Емкость 3,6 л, условия хранения: 23 °С в течение 45 сут.

| Режим обработки | Обработка поверхности изделия | Проницаемость *, г/(м ² · сут.) | |
|-----------------|-------------------------------|--|-----------------------|
| | | по бензину А-92 | по дизельному топливу |
| Без обработки | — | 31 | 13 |
| Фторирование-1 | Односторонняя | 5 | 0,9 |
| Фторирование-2 | То же | 2 | 0,3 |
| Фторирование-3 | —”— | 1,5 | 0,18 |
| Фторирование-4 | Двусторонняя | 1 | 0,12 |
| Фторирование-5 | То же | 0,4 | 0,06 |
| Сульфирование-1 | Односторонняя | 1,4 | 0,16 |
| Сульфирование-2 | Двусторонняя | 0,3 | 0,05 |

* Площадь поверхности топливного бака автомобиля «Газель» (Горьковский автозавод, Н. Новгород) составляет около 1 м², поэтому представленные результаты отражают потери топлива из реального топливного бака за 1 сут.

Таблица 9

Изменение массы (m) и предела прочности на разрыв (σ) необработанных и поверхностно фторированных полиэтиленовых труб в результате выдержки в толуоле при 20 °С

| Образец | 0 сут. | | 28 сут. | | 56 сут. | | 112 сут. (прогноз) | |
|-------------------------------|--------|--------|---------|--------|---------|--------|--------------------|--------|
| | m, % | σ, МПа | m, % | σ, МПа | m, % | σ, МПа | m, % | σ, МПа |
| С необработанной поверхностью | 0 | 21,8 | 3,3 | 22,0 | 5,9 | 19,7 | 7,2 | 19,0 |
| С фторированной поверхностью | 0 | 21,8 | 0,26 | 22,6 | 0,58 | 22,3 | 0,69 | 22,0 |

в 350 раз. При этом полимерная тара после фторирования сохраняет химическую стойкость, соответствующую предъявляемым требованиям.

Важным показателем химической стойкости труб из полиэтилена, функционирующих в контакте с нефтепродуктами, является их стойкость к такому компоненту топлив, как толуол — вещество, в наибольшей степени влияющее на эксплуатационные свойства изделий из полиэтилена. Результаты испытания фторированных и контрольных образцов на стойкость к толуолу и прочности после их выдержки в толуоле в течение 28, 56 и 112 сут. представлены в табл. 9. Из данных таблицы следует, что при выдержке полиэтиленовых фторированных труб в контакте с толуолом в течение 112 сут. степень набухания полимерного материала ниже в 10 раз по сравнению с необработанными трубами при сохранении прочности на разрыв. Прочность исходных труб в этих же условиях снизилась почти на 13% по сравнению с первоначальной прочностью, что не удовлетворяет требованиям стандарта ISO-4433.

Таким образом, разработанные способы фторирования и сульфирования [76, 77] поверхности изделий на основе различных полимеров, в том числе труб и емкостей из полиэтилена, позволяют существенно повысить их барьерные свойства и снизить потери хранимых и транспортируемых топлив и органических растворителей.

* * *

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований

(гранты № 04-03-08035-офи_а, № 05-03-35062-б, 05-03-35110-э_б), Федерального агентства по науке и инновациям (контракт № 01-08-07-05 от 09.04.2005 г.) и Правительства Москвы (гранты 1.1.177 и 1.2.54, 2005 г.).

ЛИТЕРАТУРА

1. Рейтлингер С.А. Проницаемость полимерных материалов. М.: Химия, 1974, 272 с.
2. Salame M., Steingiser S. Polym.-Plast. Technol. and Eng., 1977, v. 8, p. 155.
3. Якубчик А.И. Ж. прикл. химии, 1961, т. 34, № 11, с. 2501.
4. Molan G.E. Charact. of Macromol. Structure. National Academy of Science. Wash. D.C., 1968, p. 245.
5. Тагер А.А., Колмакова Л.К. Высокомолекул. соед., 1980, т. 22А, с. 483.
6. Кондратов А.П., Громов А.Н., Манин В.Н. Капсулирование в полимерных пленках. М.: Химия, 1990, 192 с.
7. Платэ Н. А., Васильев А.Е. Физиологически активные полимеры. М.: Химия, 1986, 294 с.
8. Flory P.J. Principles of Polymer Chemistry. Cornell University Press, Ithaca, N-Y, 1953, ch. 3.
9. Van Krevelen D.W. Properties of Polymers Correlations with Chemical Structure. Amsterdam—London—New York: Elsevier Publishing Comp., 1972.
10. Энциклопедия полимеров. Т. 1—3. М.: Сов. энциклопедия, 1972—1977.
11. Клепикова Е.С. Смачивание, энергия поверхностей и адгезия жидкостей. М.: ВАХЗ, 1968, 75 с.
12. Полимеры в медицине. Пер. с англ. Под ред. Н.А. Платэ. М.: Мир, 1969, 239 с.
13. Fedors C. Polym Eng. Sci., 1974, v. 14, p. 147.
14. Small P.A. J. Appl. Chem., 1953, v. 3, p. 71.

15. *Fettes E.M.* Chemical Reaction of Polymers. New York: Interscience, 1964.
16. *Сирота А.Г.* Модификация структуры и свойств полиолефинов. Л.: Химия, 1974, 175 с.
17. *Назаров В.Г., Беляков В.К., Манин В.Н., Громов А.Н., Евлампиева Л.А.* Пласт. массы, 1984, № 3, с. 43—45.
18. Fluoropolymers. Ed. by Leo A. Wall. New York. John Wiley & Sons. 1972.
19. *Панишин Ю.А., Малкевич С.Г., Дунаевская Ц.С.* Фторопласты. Л.: Химия, 1978, 232 с.
20. Chemical Polymers. Eds. N. Ise, I. Tabushi. Tokyo: Iwanami Shoten, 1980.
21. *Назаров В.Г., Громов А.Н.* Завод. лаб., 1992, № 10, с. 17—29.
22. *Манин В.Н., Назаров В.Г., Гуков А.М.* Высокомолекул. соед., 1980, т. 22Б, № 2, с. 141—144.
23. *Трайон М., Горовиц Э.* В кн.: Аналитическая химия полимеров. Под ред. Г.М. Клайна. М.: Мир, 1965, т. 2, с. 274.
24. *Tedder J.M.* Quark. Rev., 1960, v. 14, p. 336.
25. *Pasternak R.A., Christensen M.V., Heller J.* Macromolecules, 1970, v. 3, p. 336.
26. *Clark D.T., Feast W.J., Musgrave W.K.R., Ritchie I.J.* J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., 1975, v. 13, p. 857.
27. Полимерные пленочные материалы. Под ред. В.Е. Гуля. М.: Химия, 1979, с. 130.
28. *Роджерс К.Е.* В кн.: Проблемы физики и химии твердого состояния органических веществ. М.: Мир, 1968, с. 229.
29. *Шляпников Ю.А., Кирюшкин С.Г., Марьин А.П.* Антиокислительная стабилизация полимеров. М.: Химия, 1986.
30. *Харитонов А.П.* Дисс. ... докт. физ.-мат. наук. М.: ИЭПХФ РАН, 2006.
31. *Lagow R.J., Margrave J.L.* Progr. in Inorg. Chem., 1979, v. 26, p. 162.
32. *Florin R.E.* J. Fluor. Chem., 1979, v. 14, p. 253.
33. *Brown D.W., Florin R.E., Wall L.A.* Appl. Polym. Sympos., 1973, v. 22, p. 169.
34. *Toy M.S., Newman J.M.* J. Polym. Sci. A-1, 1969, v. 7, p. 2333.
35. *Дедов А.В., Назаров В.Г.* Пласт. массы, 2003, № 1, с. 40.
36. *Hayes L.J., Dixon D.D.* J. Appl. Polym. Sci., 1979, v. 23, № 7, p. 1907.
37. *Carstens P.A.V.* Pap. 3 Int. Conf. on Fluorine in Coatings-II, 24—26 February 1997, Munich, Germany. Paper № 30, p. 21.
38. *Haas A.* 14 Eur. Symp. on Fluorine Chemistry, 11—16 July 2004, Poznan, Poland. Book of abstracts, p. 308.
39. *Назаров В.Г., Денисов Е.И., Громов А.Н., Клепиков Е.С., Бантыш А.Н.* Пласт. массы, 1993, № 5, с. 31—33.
40. JP 63122736, 1999
41. Eur. Patent 270776, 1996
42. *Buck D.M., Marsh P.D., Kallish K.J.* Polym.-Plast. Technol. Eng., 1987, v. 26, p. 71.
43. Ger. Offen. DE 3910770, 1989.
44. *Hessel M., Klee H.D., Roedel S.* Gas Aktuell, 1990, v. 40, p. 11.
45. *Buck D.M., Marsh P.D., Milcetic F.A., Kallish K.J.* Plast. Eng., 1986, v. 42, p. 33.
46. *Woytek A.J., Gentilcore J.F.* Plast. Rubber Proc., 1979, v. 4, p. 10.
47. *Gentilmore J.F., Triolo M.A., Woytek A.J.* Soc. Plast. Eng. Tech. Pap., 1978, v. 24, p. 646.
48. *Hobbs J.P., Anand M., Campion B.A.* ACS Symp. Ser., 1990, v. 423, p. 280.
49. US Patent № 3862284, 1975.
50. Jap. Patent № 02080405, 1997.
51. *Eschwey M., Jastrow H.* Gas Aktuell, 1986, v. 32, p. 17.
52. *Koros W.J., Stannett V.T., Hopfenberg H.B.* Polym. Eng. Sci., 1982, v. 22, p. 738.
53. US Patent № 3647613, 1975.
54. Патент Голландии № 7610795.
55. Jap. Patent № 02008229, 1995.
56. Ger. Offen. DE 3511743, 1987.
57. *Perrone C.* Poliplasti Plast. Rinf., 1988, v. 36, p. 118.
58. *Фатоев И.И., Назаров В.Г., Кондратов А.П., Громов А.Н., Манин В.Н.* Пласт. массы, 1986, № 2, с. 21—22.
59. *Фатоев И.И., Назаров В.Г., Минина Е.М., Громов А.Н., Манин В.Н.* Там же, 1988, № 1, с. 37—39.
60. *Назаров В.Г., Беляков В.К., Манин В.Н., Махмутов Ф.А.* Высокомолекул. соед., 1982, т. 24Б, № 12, с. 920—922.
61. *Назаров В.Г.* Докл. РАН, 1997, т. 352, № 1, с. 60—63.
62. *Назаров В.Г., Махмутов Ф.А.* Коллоид. ж., 2000, т. 62, № 5, с. 660—665.
63. *Olsen D. A., Osteraas H.J.* J. Polym. Sci. A-1, 1969, v. 7, № 7, p. 1927.
64. Авт. свид. СССР № 186670, 1969.
65. *Назаров В.Г., Кондратов А.П., Громов А.Н.* 5 Всес. конф., 1991, г. Владимир. НИИТЭХИМ, 1991, с. 147.
66. Авт. свид. СССР № 1018422, 1983.
67. *Назаров В.Г., Столяров В.П., Евлампиева Л.А., Фокин А.В.* Докл. РАН, 1996, т. 350, № 5, с. 639—641.
68. *Назаров В.Г.* Коллоид. ж., 1997, т. 59, № 2, с. 226—232.
69. *Чалых А.Е.* Проницаемость полимерных систем. М.: Химия, 1994.
70. *Махмутов Ф.А., Карачевцев В.Г., Назаров В.Г., Манин В.Н., Разумова Н.Б., Беляков В.К.* Диффузионные явления в полимерах. Черногловка, ИХФАН, 1985, с. 108.
71. *Семенова С.И.* Автореф. дисс. ... доктора хим. наук. Москва, ИНХС РАН, 1997.
72. *Рапопорт Н.Я.* Автореф. дисс. ... доктора хим. наук. Москва, ИХФ АН СССР, 1985, 45 с.
73. *Nazarov V.G.* J. Appl. Polym. Sci., 2005, v. 95 (4), p. 897—902.
74. *Nazarov V.G.* Ibid., 2005, v. 95 (4), p. 1198—1208.
75. *Назаров В.Г., Григорьев В.П., Минина Е.М.* Пласт. массы, 1993, № 5, с. 30—31.
76. Авт. свид. СССР № 1021859, 1983.
77. Патент РФ № 2044005, 1991.