

4. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963.
5. Я. Э. Шмуляковский, О. М. Оранская, Ж. прикл. спектроскопии, 4, 280, 1966.
6. H. Stadinger, F. Brench, Ber., 62, 442, 1929.
7. Е. И. Покровский, М. В. Волькенштейн, Изв. АН СССР, серия физич., 23, 1208, 1959.
8. Н. А. Словохотова, З. Ф. Ильинцева, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 3, 191, 1963.

УДК 541.64-13

## ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПРИВИВКИ НА РЕЛЬЕФ ПОВЕРХНОСТИ МОДИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИМЕРА

**В. Я. Кабанов, Н. М. Казимирова, А. А. Нестеренко,  
Викт. И. Спицын**

Разработка принципов создания модифицированных полимерных материалов с определенным микрорельефом и удельной поверхностью весьма актуальна, поскольку от этих факторов существенно зависят поверхностные свойства полимеров (адгезия, адсорбция и т. д.). Указанная задача является частью более общей проблемы получения полимеров с заранее заданными свойствами, достижимыми непосредственно в процессе синтеза.

Согласно существующим теоретическим представлениям, высокая адгезия модифицированных полимеров к металлам может быть достигнута при введении в их по-

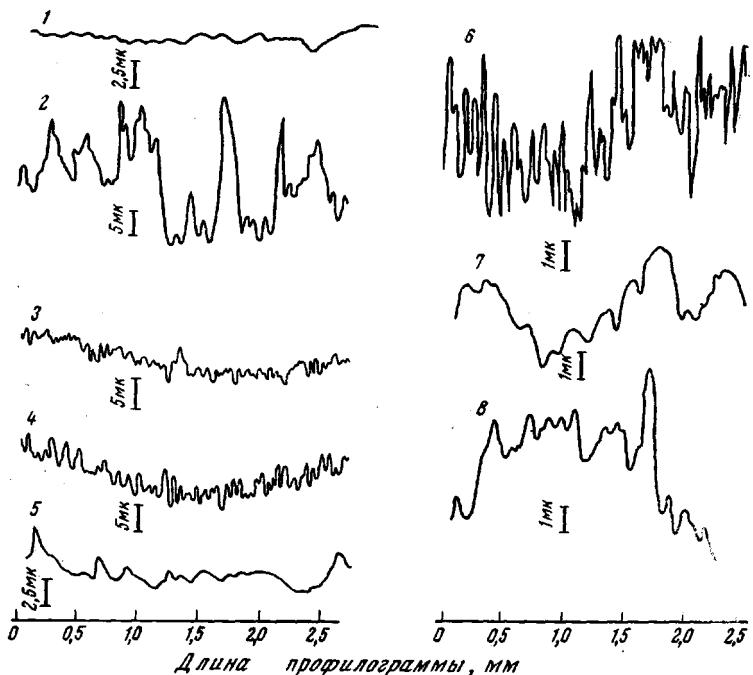


Рис. 1. Профилограммы полиэтилена, привитого из растворов ГМА в различных растворителях:

1 — непривитый полиэтилен; 2 — диэтиловый эфир (34% прививки); 3 — ацетонитрил (20% прививки); 4 — ацетон (12% прививки); 5 — тетрагидрофуран (18% прививки); 6 — этилацетат (21% прививки); 7 — толуол (26% прививки); 8 — бензол (20% прививки). Доза 0,11 Mrad

верхностные слои полярных групп. Также важно, чтобы поверхность модифицированного полимера была значительно развита и обладала определенными структурно-механическими свойствами, которые обеспечивают наилучший контакт между адгезивом и субстратом.

В ряде работ [1—3] изучалось влияние прививки мономеров, содержащих различные функциональные группы, на адгезию модифицированных пленок. Сравнение адгезии таких пленок, строго говоря, может быть проведено только в случае, когда микрорельеф и удельная поверхность привитых полимеров до некоторой степени

одинаковы. В принципе, уже одним регулированием в процессе прививки микрорельефа и надмолекулярной организации поверхностного привитого слоя можно значительно изменять адгезию.

Целью настоящей работы является выяснение вопроса о взаимосвязи условий радиационной прививки и характера поверхности получаемого сополимера. Ранее [4] нами было показано, что адгезия к металлам полииленовых пленок с радиационно-привитым полиглицидилметакрилатом значительно зависит от условий прививки. Предметом данной работы является более подробное исследование этого факта. Поверхность радиационно-привитых полимеров полиилена с полиглицидилметакрилатом изучалась с помощью профилографии и оптической микроскопии. Профилограммы записывали на приборе ВЭИ завода «Калибр», фотографирование осуществляли на микроскопе МИН-8. Прививку проводили прямым облучением на источнике  $\text{Co}^{60}$  пленок полиилена высокого давления (толщина 350  $\mu\text{m}$ ), погруженных в растворы глицидилметакрилата (ГМА) в различных растворителях. Во всех опытах использованы растворы с постоянным отношением мольных долей ГМА и растворителя, равным 0,075, 0,925, что соответствует  $\sim 10\%$ -ной концентрации. Опыты проводили при комнатной температуре и мощности дозы 4,3  $\text{рад/сек}$ . Подробно методика прививки описана в работе [5].

### Обсуждение результатов

На рис. 1 показаны профилограммы привитых полимеров полиилена, полученных радиационной прививкой ГМА из разных растворителей.

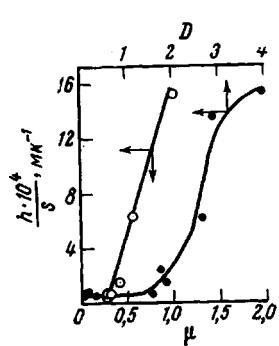


Рис. 2

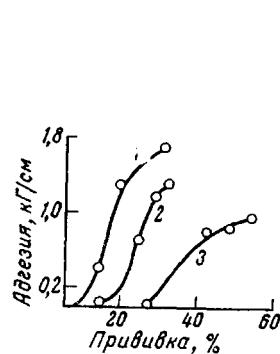


Рис. 3

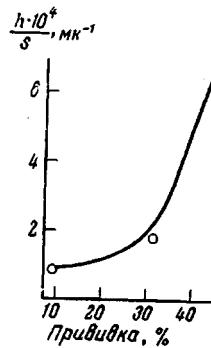


Рис. 4

Рис. 2. Зависимость параметра шероховатости поверхности привитых полимеров от  $D$  и  $\mu$  растворителя. Доза 0,11 Мрад

Рис. 3. Адгезия к алюминию полиилена, привитого из растворов ГМА в различных растворителях:

1 — метанол; 2 — диметилформамид; 3 — этилацетат

Рис. 4. Зависимость параметра шероховатости поверхности привитого полиилена от прививки в случае 10%-ного раствора ГМА в ацетонитриле

Характеристика растворителей: диэтиловый эфир —  $D = 2,72$ ;  $\mu = 0,56$ , ацетонитрил —  $D = 3,94$ ;  $\mu = 0,90$ , ацетон —  $D = 2,85$ ;  $\mu = 0,30$ , метапол —  $D = 1,706$ ;  $\mu = 2,0$ , этилацетат —  $D = 1,81$ ;  $\mu = 0,40$ , тетрагидрофуран —  $D = 1,63$ ;  $\mu = 0,40$ , толуол —  $D = 0,37$ ;  $\mu = 0,26$ , бензол —  $D = 0$ ;  $\mu = 0,25$ , где  $D$  — дипольный момент,  $\mu$  — константа Хаггинса, рассчитанная по уравнению  $\mu = \mu_s + \frac{V}{RT} (\delta_s - \delta_p)^2$ , при допущении, что параметр растворимости полиглицидилметакрилата равен параметру растворимости полиметилметакрилата  $\delta_p = 9,1 \text{ ккал/см}^3$ ,  $\mu_s = 0,25$ . Из сравнения профилей поверхности привитых полимеров видно, что наиболее развитая поверхность наблюдается у пленок, полученных из относительно

плохих растворителей (ацетонитрил, ацетон, этилацетат). Длительная экстракция пленок тетрагидрофураном в аппарате Сокслета практически не влияла на характер поверхности.

Профилограммы характеризовали величиной «параметра шероховатости»  $h/s$ , где  $h$  — средняя высота пика ( $\mu\text{мк}$ ),  $s$  — средняя площадь основания пика ( $\mu\text{мк}^2$ ), т. е.  $h/s = \sum h_n / \sum s_n$ , где  $n$  — число пиков на 3  $\text{мм}$  пленки.

Из рис. 2 видна эмпирическая зависимость  $h/s$  от  $D$  и  $\mu$  растворителя. Начиная с величин  $\mu \approx 0,4$  и  $D \approx 1,8$ , соответствующих полярным растворителям, наблюдается резкое возрастание величины  $h/s$ . Из этого следует, что, подбирая растворитель, можно регулировать микрорельеф поверхности и, следовательно, величину адгезии. Наблюдается резко выраженная зависимость величины адгезии от растворителя (рис. 3).

Как видно из рис. 4 и 5, степень прививки линейно зависит от дозы для разных растворителей. Параметр шероховатости  $h/s$ , начиная с некоторой критической величины дозы, резко возрастает. Такой характер зависимости является общим для различных исследуемых систем. Критическая величина дозы зависит от природы растворителя, уменьшаясь с понижением растворимости гомополимера.

На рис. 6 и 7 показаны микрофотографии привитых полимеров полиэтилена в проходящем свете; на рис. 8 — зависимость характера поверхности привитого полимера от степени прививки. Прививка наиболее интенсивно проходит в отдельных участках полиэтилена, соответствующих аморфным областям, где диффузия велика. На микрофотографии это отражается в виде длинных извилистых образований. При более высокой степени прививки эти образования переходят в своеобразную зернистую структуру. По мере увеличения степени прививки происходит увеличение размера зерна и начинает появляться вторичная мелкозернистая структура. Такой порядок перехода структур является до некоторой степени общим для разных растворителей, но начало появления разных структур существенно зависит от природы растворителя. В случае бензола, в котором полиэтилен сильно набухает,

при 20%-ной прививке не наблюдается характерных образований, тогда как для ацетонитрила и метилового спирта видны полосатые и ячеистые образования при 20- и 5%-ной прививке соответственно.

По мере течения привитой сополимеризации повышается концентрация мономера на границе раздела фаз, что приводит к неравномерному протеканию прививки. Скорость прививки увеличивается не только за счет повышения концентрации мономера на границе раздела (гель-эффект), но также и вследствие того, что привитые цепи сами являются объектом прививки (автоускорение привитой сополимеризации). Поскольку концентрация привитых цепей в разных точках полиэтилена различна, то по мере облучения создается кинетически неоднородная поверхность. В точках с высокой концентрацией привитых цепей количество радикалов, возникающих при облучении, будет больше и скорость прививки выше. Указанный процесс самоускоряется по мере течения прививки.

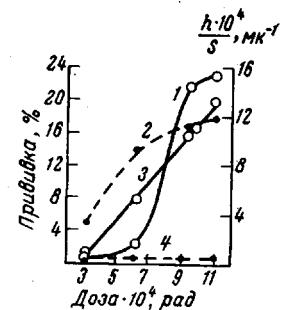


Рис. 5. Зависимость прививки и параметра шероховатости от дозы для полиэтилена, привитого из растворов ГМА в ацетонитриле (2, 3) и тетрагидрофуране (1, 4)

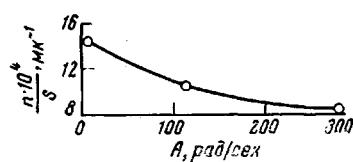


Рис. 8. Зависимость параметра шероховатости поверхности привитого полиэтилена от мощности дозы ( $A$ ). Прививка из раствора ГМА в ацетонитриле. Прививка 17%

привитой сополимеризации). Поскольку концентрация привитых цепей в разных точках полиэтилена различна, то по мере облучения создается кинетически неоднородная поверхность. В точках с высокой концентрацией привитых цепей количество радикалов, возникающих при облучении, будет больше и скорость прививки выше. Указанный процесс самоускоряется по мере течения прививки.

Помимо указанного явления, по всей вероятности, играет роль также статистический захват макрорадикалов из раствора по мере течения прививки. Макрорадикалы начинают захватываться из раствора на определенной стадии гомополимеризации, когда время их жизни значительно возрастает. Макрорадикалы захватываются вместе с частью гомополимера, создавая на поверхности активные центры, инициирующие дальнейшую полимеризацию. Начало интенсивного захвата макрорадикалов существенно зависит от выбранного растворителя. В концентрированных растворах полимеров имеются различные агрегаты макромолекул, которые могут захватываться в процессе прививки. Сложная структура растворов полимеров доказана во многих работах, например в [6, 7].

Совокупность вышеуказанных процессов приводит к появлению на поверхности полиэтилена различных бугров, выступов и т. д. Параметр шероховатости  $h/s$  определяется сложным характером процессов на границе раздела фаз, зависящих от различных условий прививки (мощности дозы, растворителя и т. д.).

Таким образом, меняя условия радиационной прививки, можно менять топографию поверхности, а следовательно, многие поверхностные свойства привитых полимеров (адгезия, накрашивание и т. д.).

Следует отметить, что все структурные образования, возникающие в процессе прививки, являются весьма устойчивыми и существуют практически бесконечно долго.

## Выводы

1. Установлено, что рельеф поверхности радиационно-привитого полиэтилена с полиглицидилиметакрилатом (ПГМА) существенно зависит от условий прививки.

2. Показано, что специальным подбором растворителя, из которого проводится радиационная прививка, можно регулировать топографию поверхности модифицированного полимера.

3. Установлена эмпирическая зависимость параметра шероховатости поверхности модифицированного полимера от константы Хаггинса и дипольного момента использованного растворителя.

4. Сделаны некоторые заключения о механизме возникновения шероховатой поверхности привитого полимера, состоящие в том, что в процессе прививки происходят сложные процессы на границе раздела фаз: автускорение привитой сополимеризации в результате прививки ПГМА на собственные цепи и статистический захват макрорадикалов из жидкой фазы. Указанные явления приводят к возникновению кинетически неоднородной поверхности.

Институт физической химии  
АН СССР

Поступила в редакцию  
1 XII 1967

## ЛИТЕРАТУРА

1. R. J. Weiss, J. Polymer Sci., C12, 169, 1966.
2. K. Fries, Plaste und Kautschuk, 12, 478, 1965.
3. Z. Bulhak, W. Zielinski, Proceeding of the Second Tihany Symposium on Radiation Chemistry, Budapest, 1967, p. 727.
4. В. Я. Кабанов, Н. М. Казимирова, Викт. И. Спицын, Высокомолек. соед., A10, 703, 1968.
5. В. Я. Кабанов, Н. М. Казимирова, Викт. И. Спицын, Высокомолек. соед., A9, 1758, 1967.
6. П. И. Зубов, Е. А. Осипов, Сб. Механизм процессов пленкообразования из полимерных растворов и дисперсий, изд-во «Наука», 1966.
7. С. Х. Факиров, Н. Ф. Бакеев, В. А. Каргин, Сб. Механизм процессов пленкообразования из полимерных растворов и дисперсий, изд-во «Наука», 1966.

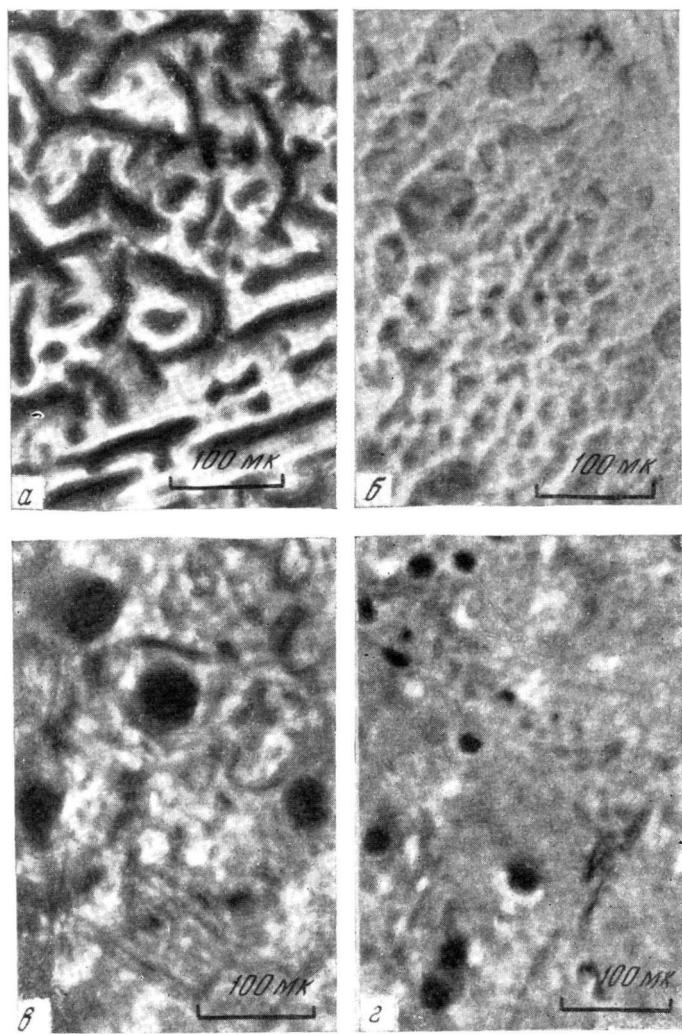


Рис. 6. Микрофотографии поверхности привитого полиэтилена из растворов ГМА в различных растворителях:

*а* — ацетонитрил (20% прививки); *б* — метанол (5% прививки); *в* — тетрагидрофуран (18% прививки); *г* — бензол (20% прививки).  
Доза 0,11 Мрад

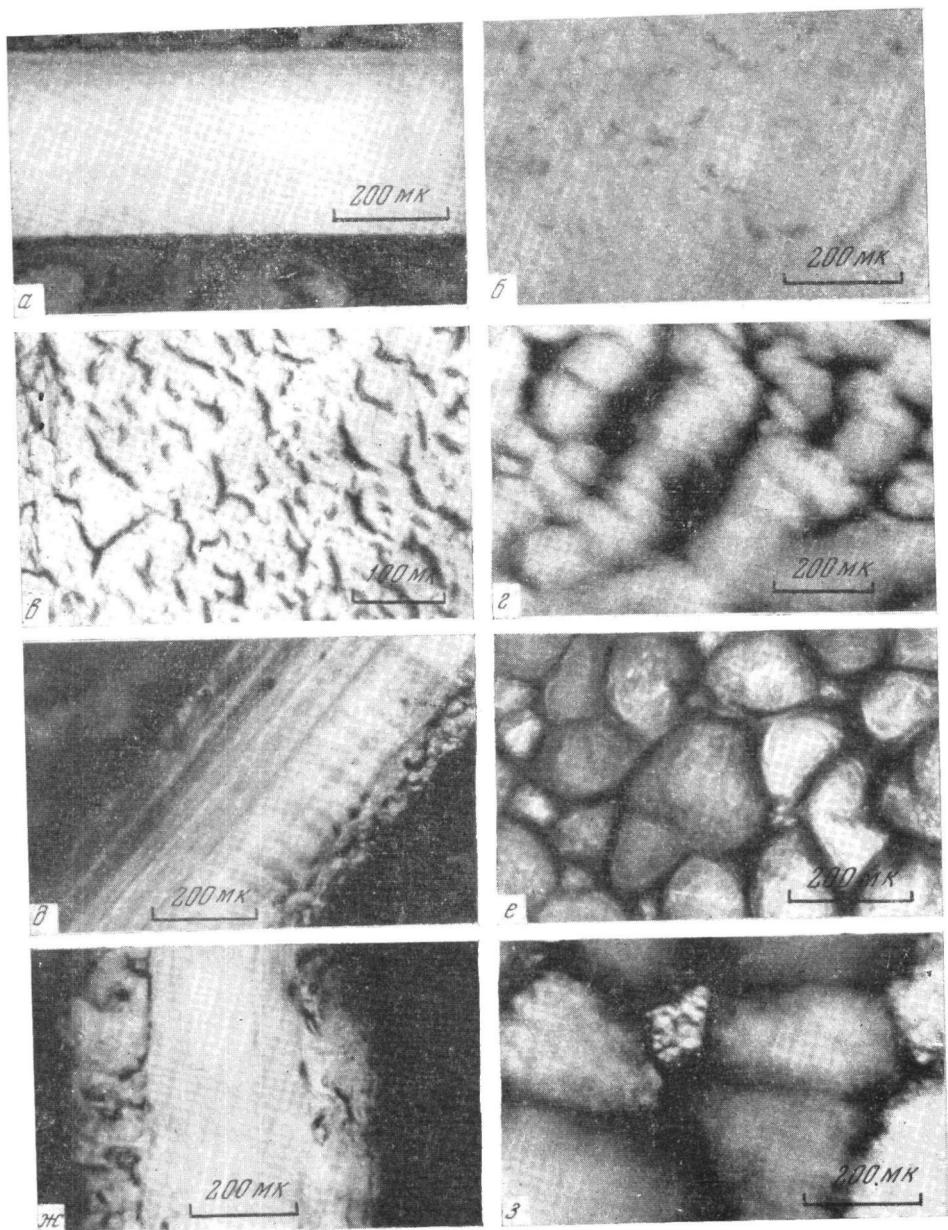


Рис. 7. Микрофотографии поперечных срезов (*а, д, ж*) и поверхностей (*б, в, г, е, з*) полиэтилена, привитого из растворов ГМА в диметилформамиде:  
*а, б* — непривитый полиэтилен, *в* — 16, *г* — 31, *д*, *е* — 45, *ж*, *з* — 167% прививки