

УДК 541(64 + 15)

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ФОРМИРОВАНИЯ  
ПОВЕРХНОСТНОГО ПРИВИТОГО СЛОЯ  
ПРИ РАДИАЦИОННОЙ ПРИВИТОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ

*В. Я. Кабанов, Н. М. Казимирова, А. Е. Чалых*

Для разработки радиационной модификации полимерных материалов существенно важным является изучение макро- и микроструктуры поверхностного привитого слоя.

Ранее [1, 2] нами было показано, что условия радиационной привитой сополимеризации и характер поверхности исходного полимера оказывают влияние на структуру и рельеф привитого слоя. Во многих работах, например [3, 4], содержатся данные только о локализации мест прививки в сополимере.

Представляло интерес исследовать механизм процесса формирования поверхностного привитого слоя в целом, с начальных стадий до сравнительно высоких степеней прививки.

Большое практическое значение имеет изучение рельефа поверхности привитого сополимера, определяющего поверхностные свойства полимера (адгезию, накрашиваемость и др.). Исследования проводили на примере системы полиэтилен (ПЭ) — полиглицидилметакрилат (ПГМА).

Экспериментальная часть

Привитые сополимеры ПЭ с ПГМА получали прямым и предварительным облучением, описанным в работах [1, 5]. Использовали пленки ПЭ высокого давления толщиной 350  $\mu\text{m}$ . Ориентированные образцы ПЭ получали путем предварительной одноосной вытяжки пленок в 4—5 раз при комнатной температуре.

Исследование проводили методом электронной и оптической микроскопии. Методика состояла в снятии углеродных реплик с поверхности пленок и исследовании их с помощью электронного микроскопа УЭМВ-100А. Для оптической микроскопии использовали микроскоп МИН-8. Съемку проводили в проходящем свете. Толщина поперечных срезов пленки равна 30  $\mu\text{m}$ . Структура образцов ПЭ была выявлена с помощью их травления озоном по методике [6], при котором резко проявлялась гетерогенность поверхности.

Рельеф поверхности привитого слоя исследовали профилографическим методом с помощью высокочувствительного профилографа-профилометра.

Обсуждение результатов

Электронно-микроскопические исследования начальной стадии прививки (1—3%) показали, что привитый ПГМА представляет собой глобулы со средним диаметром 0,05—0,1  $\mu\text{m}$  (рис. 1). Использование метода травления образцов озоном позволило заключить, что наблюдаемые глобулы являются истинно привитой фазой. Поскольку травление ПЭ идет с большей скоростью, чем ПГМА, то наиболее устойчивые образования (глобулы) можно считать привитым ПГМА. Образование глобул наблюдалось как в случае использования чистого мономера, так и его растворов в полярных и неполярных растворителях (бензол, ацетон).

При увеличении процента прививки наблюдался как рост диаметра глобул, так и рост количества глобул на единицу площади поверхности. Для степени прививки 1% из раствора глицидилметакрилата (ГМА) в ацетоне средний диаметр глобул равен 0,05 мк, а для 14% — 2,0 мк, среднее расстояние между глобулами 2,0 и 1,4 мк соответственно. Данные электронной микроскопии показывают, что с ростом количества привитого

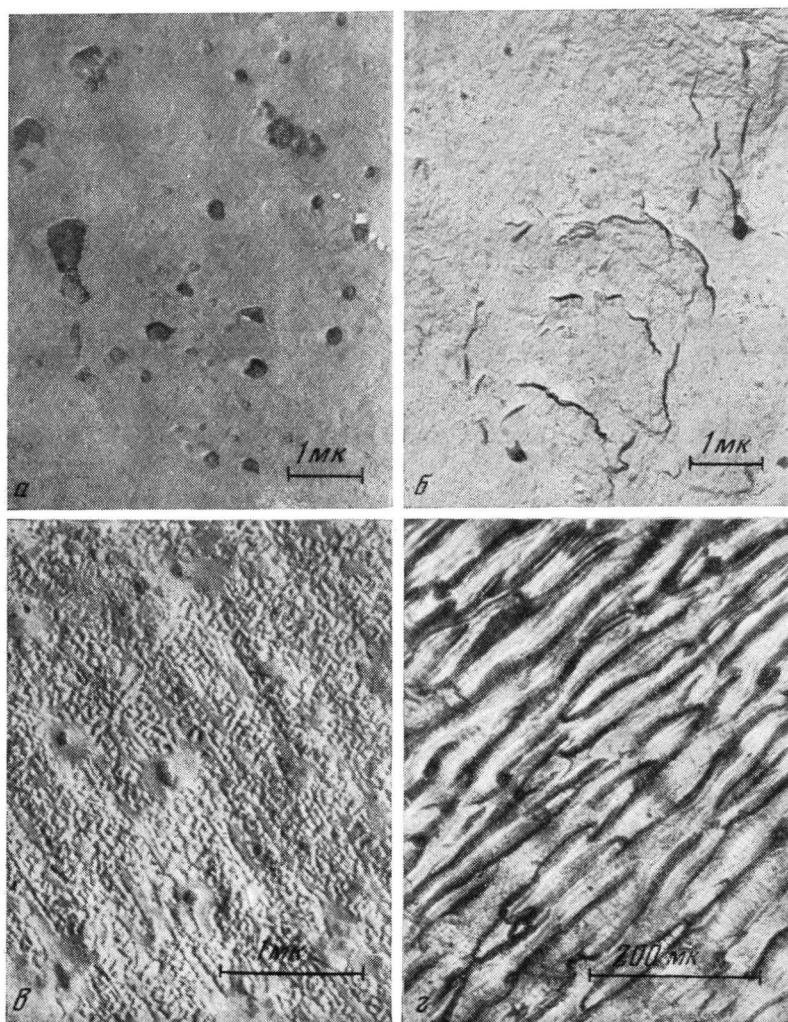


Рис. 1. Микрофотографии поверхности привитых сополимеров ПЭ с ПГМА:  
α — прививки из раствора ГМА в ацетоне (3%); б — прививки из раствора ГМА в метаноле (5%); в — структура поверхности ориентированного сополимера после кислородного травления (7%); г — оптическая микрофотография поверхности ориентированной привитой пленки (36%). В скобках указаны степень прививки

полимера увеличивается главным образом размер глобул, затем происходит их слияние и наблюдается образование привитого ПГМА по границам надмолекулярных структур исходного ПЭ. На более поздних стадиях сополимеризации привитая поверхность представляет собой извилистые образования, наблюдающиеся даже при достаточно высоких процентах прививки ( $\sim 160\%$ ).

Оrientировочно, начиная со стадии, когда наблюдается слияние глобул (степень прививки 10—15%), проявляется влияние природы растворителя на характер поверхностного привитого слоя. Полярные растворители мо-

номера, в которых ПЭ практически не набухает, способствуют накоплению большего количества ПГМА на поверхности пленки при одинаковом проценте прививки, чем неполярные. В исследуемой системе при прививке из раствора ГМА в полярных растворителях (ацетон, метанол) наличие поверхностных образований наблюдается при малом количестве привитого сополимера (рис. 1).

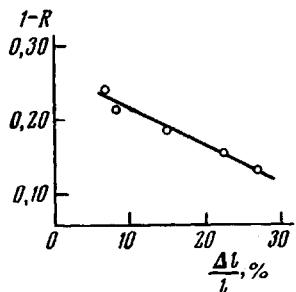


Рис. 2



Рис. 3

Рис. 2. Зависимость степени ориентации  $1 - R$  от относительной толщины привитого слоя  $\frac{\Delta l}{l}$

Рис. 3. Зависимость степени прививки от времени облучения:

1 — прививка из чистого ГМА; 2 — прививка из раствора ГМА в ацетоне на ориентированные образцы; 3 — прививка из раствора ГМА в ацетоне на неориентированные образцы

Ранее [2] методом ИК-спектроскопии в поляризованном свете было обнаружено ориентирующее влияние подложки на макромолекулы привитого ПГМА. Ориентирующее влияние подложки оценивалось величиной  $1 - R$ , где  $R$  — степень дихроизма полосы в ИК-спектре, соответствующей колебаниям группы  $C=O$ . На кривой зависимости степени ориентации от количества привитого сополимера наблюдалось замедление спада, начиная со степени прививки 20—30%. Представляло интерес исследовать природу ориентирующего действия подложки при прививке из жидкой фазы.

При изучении поперечных срезов привитой пленки была найдена обратная линейная зависимость степени ориентации от изменения относительной толщины привитого слоя пленки (рис. 2)  $\frac{\Delta l}{l}$ , где  $\Delta l$  — толщина

привитого слоя,  $l$  — общая толщина привитой пленки.

Установлено, что кривая изменения относительной толщины привитого слоя в зависимости от процента прививки показывает значительное замедление, начиная с 30—40 мк, что соответствует степени прививки 20—30%. Такой характер зависимости объясняется тем, что процесс сополимеризации лимитируется на данной стадии диффузией мономера в глубь пленки. Кинетическая кривая (рис. 3) также позволяет сделать заключение о влиянии диффузии на ход прививки. Значительное понижение степени ориентации привитых цепей с повышением процента прививки и, соответственно, увеличение относительной толщины привитого слоя можно объяснить сравнительно высокой скоростью диффузии мономера в глубь пленки.

Из полученных данных можно заключить, что ориентирующее влияние подложки в исследуемой системе определяется толщиной привитого слоя в объеме образца и объясняется протеканием процесса прививки в микроканалах (межфибрillлярных каналах) ПЭ. Вследствие этого ориентирующее действие подложки может проявляться при прививке не только из газовой, но и из жидкой фазы мономера.

Исследовали ориентирующее влияние подложки на надмолекулярную структуру привитого слоя. Ориентированные исходные образцы обладали

ориентационным надмолекулярным порядком, образовавшимся при вытяжке пленки. Привитый полимер, как видно из рис. 1, в, расположен по границам ориентированных структур, что наблюдается и для достаточно высоких степеней прививки (50–60%).

Начальная стадия привитой сополимеризации на ориентированных образцах, так же как и на неориентированных, характеризуется образова-

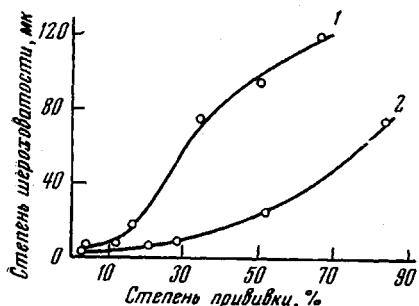


Рис. 4

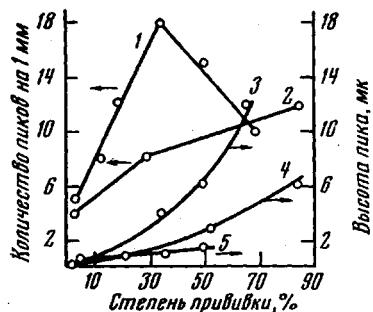


Рис. 5

Рис. 4. Степень шероховатости поверхности неориентированных (1) и ориентированных (2) сополимеров

Рис. 5. Высота и количество пиков на 1 мм длины профиля поверхности на профилограмме:

1, 3 — неориентированные, 2, 4 — ориентированные сополимеры; 5 — сополимеры, полученные методом предварительного облучения

чием глобул ПГМА (рис. 1). Электронно-микроскопические исследования показали, что в случае как полярных, так и неполярных растворителей мономера, глобулы на границах надмолекулярных структур не ориентируются, но расстояния между ними вдоль и перпендикулярно оси ориентации существенно различны. На рис. 1 расстояние между глобулами вдоль оси ориентации равно 1,2 мк, в перпендикулярном направлении — 0,8 мк. На дальнейших стадиях прививки рост глобул происходит таким образом, что ориентационный порядок исходного полимера сохраняется в привитом слое сополимера (рис. 1).

Как было показано ранее [1] при изучении рельефа поверхности привитого слоя, для систем ГМА — полярный растворитель в интервале степеней прививки 20–30% степень шероховатости поверхности значительно возрастает.

Профилографические данные, полученные при исследовании прививки из раствора ГМА в ацетоне, показывают, что обнаруженное резкое возрастание степени шероховатости на данной стадии сополимеризации (рис. 4) определяется ускоренным ростом высоты пиков на профилограмме и их количества на единицу длины профиля поверхности (рис. 5). Степень шероховатости здесь представляет произведение средней высоты пика на среднее число пиков на 1 мм профиля поверхности. Последующие стадии сополимеризации, как видно из профилограмм, характеризуются расширением пиков, что приводит к замедлению роста степени шероховатости. Вычисленное

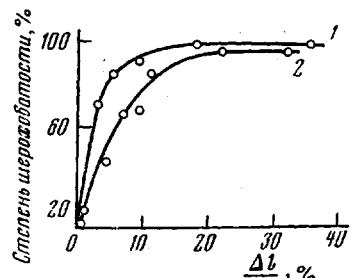


Рис. 6. Изменение степени шероховатости поверхности ориентированных (1) и неориентированных (2) сополимеров в зависимости от относительной толщины привитого слоя

с помощью оптической микроскопии изменение степени шероховатости в зависимости от толщины привитого слоя также начинает резко уменьшаться при прививке выше 30%, что соответствует толщине привитого слоя 30–40 мк (рис. 6). Такой характер изменения степени шероховатости связан с замедлением диффузии мономера в глубь пленки, показанным на рис. 3, приводящим к уменьшению роста толщины привитого слоя.

Из полученных данных следует, что замедление роста толщины привитого слоя в объеме пленки изменяет характер влияния подложки на рельеф поверхностного привитого слоя: с уменьшением количества центров прививки внутри образца снижается рост степени шероховатости поверхности.

В случае прививки из раствора ГМА в ацетоне на ориентированные пленки ПЭ степень шероховатости поверхности, измеренная как вдоль, так и перпендикулярно оси ориентации, меньше, чем для неориентированных образцов в исследуемом интервале процентов прививки (2–90%) (рис. 4). Это объясняется различием рельефа исходных ориентированной и неориентированной пленок. Вследствие затрудненности диффузии мономера в глубь ориентированного ПЭ (рис. 3) наблюдается более равномерное, чем в случае неориентированных образцов, увеличение степени шероховатости в зависимости от процента прививки (рис. 4). При этом количество пиков и их высота на профилограмме равномерно увеличиваются при прививке выше 30%, однако скорость их роста уменьшается (рис. 5). Из рис. 6 также видно понижение скорости роста степени шероховатости в зависимости от толщины привитого слоя, начиная с 20–30% прививки.

При использовании для привитой сополимеризации метода предварительного облучения поверхностная прививка мала, и рельеф пленки значительно отличается от рельефа поверхности непривитого образца на исследуемых стадиях прививки, что видно из рис. 5.

С целью выяснения влияния различных функциональных групп, введенных в привитый ПГМА, на рельеф и надмолекулярную структуру поверхностного слоя сополимера были осуществлены полимераналогичные превращения привитых образцов путем их обработки азотной, фосфорной кислотами иmonoэтаноламином. Результаты исследований показали, что введение новых функциональных групп ( $-NO_3$ ,  $-H_2PO_4^-$ ,  $-NH_2CH_2OH$ ) в привитый ПГМА не оказывает влияния на размер и количество глобул, образующихся в начальной стадии прививки, и на рельеф поверхностного слоя сополимера как в случае ориентированных, так и неориентированных образцов.

## Выводы

1. Показано, что в начальной стадии прививки полиглицидилметакрилата (ПГМА) на полистилен (ПЭ) независимо от природы растворителя мономера, привитый ПГМА представляет собой глобулы, растущие и сливающиеся по мере прививки.

2. Влияние растворителя мономера на формирование привитого слоя наблюдается на стадии слияния растущих глобул. В случае полярных растворителей количество поверхности привитого сополимера больше, чем в случае неполярных, при одинаковом проценте прививки.

3. Показано, что в случае прививки из жидкой фазы мономера на ориентированные образцы в привитом слое сохраняется ориентационный надмолекулярный порядок. Ориентирующее действие подложки объясняется наличием прививки в микроканалах исходной пленки.

4. Установлено, что степень шероховатости поверхности как ориентированных, так и неориентированных образцов увеличивается в ходе прививки соответственно толщине привитого слоя и зависит от диффузии мономера в глубь пленки. При прививке выше 20–30% рост степени шероховатости уменьшается вследствие замедления диффузии мономера.

5. Степень шероховатости поверхности ориентированных пленок меньше, чем неориентированных, и возрастает более равномерно с процентом прививки, что объясняется различием рельефа исходных образцов и скорости диффузии мономера в них.

Институт физической химии  
АН СССР

Поступила в редакцию  
8 II 1971

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. Я. Кабанов, Н. М. Казимирова, А. А. Нестеренко, Викт. И. Спичин, Высокомолек. соед., Б10, 855, 1968.
2. В. Я. Кабанов, Р. Э. Алиев, Н. М. Казимирова, Высокомолек. соед., Б11, 834, 1969.
3. К. Х. Разиков, Х. У. Усманов, У. А. Азизов, Высокомолек. соед., 7, 1798, 1965.
4. M. L. Rollins, A. M. Cannizzaro, F. A. Blouin, G. C. Arthur, J. Appl. Polymer Sci., 12, 71, 1968.
5. В. Я. Кабанов, Н. М. Казимирова, Викт. И. Спичин, Высокомолек. соед., А9, 1758, 1967.
6. М. Р. Киселев, Э. И. Евко, В. М. Лукьянович, Заводск. лаб., 32, 201, 1966.

---

#### INVESTIGATION OF THE MECHANISM OF FORMATION OF THE SURFACE GRAFTED LAYER IN RADIATION-INDUCED GRAFT COPOLYMERIZATION

*V. Ya. Kabanov, N. M. Kazimirova, A. E. Chalykh*

#### Summary

The mechanism of the surface layer formation of copolymers grafted by irradiation has been studied by means of optical and electron microscopy as well as profilography for the case of grafting of glycidyl methacrylate onto polyethylene. At the initial stage of copolymerization, regardless of the monomer solvent nature, grafted poly(glycidyl methacrylate) is in the shape of globules, growing and blending as grafting progresses. The effect of the solvent nature manifests itself at the stage of blending of growing globules. At the same percentage of grafting, the amount of surface-grafted copolymer is greater for polar solvents than for nonpolar ones. In the case of grafting from the monomer liquid phase onto oriented samples, the substrate affects both the molecular and the supermolecular structures of the grafted layer. The surface of grafted samples is rough, the roughness increasing in the course of grafting in accordance with the grafted layer thickness. When the degree of grafting reaches 20–30% the increase in roughness slows down. The surface roughness of oriented films is less than for nonoriented ones and varies more monotonically in the grafting percentage range studied.

---