

УДК 541(15+64):539.2

## СТРУКТУРНО-МОРФОЛОГИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАДИАЦИОННО-ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ ПОЛИЭТИЛЕНА С ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ

Сидорова Л. П., Алиев А. Д., Злобин В. Б., Чалых А. Е.,  
Кабанов В. Я.

Проведено структурно-морфологическое исследование радиационно-привитых сополимеров ПЭ с ПАК. Показано, что наряду с проникновением ПАК вглубь полимера происходит увеличение концентрации ПАК в привитой фазе, причем скорость последнего процесса в ~1,5 раза выше первого. В заданных условиях скорость процесса не контролируется диффузией. Установлено, что прививка сопровождается разрушением паракристаллической структуры ПЭ. Найдены условия полного покрытия поверхности ПЭ привитым слоем.

Радиационно-привитая сополимеризация как метод модификации полимерных материалов находит в настоящее время широкое распространение [1]. Отличительная черта этого способа заключается, с одной стороны, в возможности создания композиционных многокомпонентных материалов на основе сочетания широкого круга высокомолекулярных компонентов, в том числе и несовместимых с термодинамической точки зрения, с другой — в регулировании надмолекулярной и фазовой структур материалов изменением условий полимеризации — от микрогетерогенной с однородным распределением структурных элементов по объему до двухфазных сандвичевых структур со специфическим строением переходного слоя [2]. Отмеченные возможности метода отчетливо проявляются в случае несовместимых систем. Так, в работах [3, 4] на примере системы ПЭ—ПС показано, что в случае прививки при  $T \ll T_{\text{пл}}$  полиолефина при малых степенях прививки молекулы ПС распределяются преимущественно в аморфной фазе ПЭ, образуя с проходными цепями ПЭ метастабильные растворы. Дальнейшее увеличение содержания привитого полимера приводит к постепенному заполнению межфибрillярных зон, а затем к формированию самостоятельной фазы ПС. В области больших степеней прививки наблюдается обращение фаз. Если такие системы подвергнуть термическому отжигу при  $T \gg T_{\text{пл}}$  полиэтилена, то для образцов с малой степенью прививки наблюдается сегрегация привитых фрагментов ПС в отдельную фазу и формирование микрогетерогенной двухфазной структуры устойчивой во времени и при последующих циклах нагревание — охлаждение. Заметим, что аналогичные результаты получены при проведении радиационно-привитой полимеризации стирола в расплаве ПЭ [5].

Несмотря на очевидную практическую и научную значимость этой информации, структурно-морфологические исследования радиационно-привитых сополимеров крайне немногочисленны. Большинство исследований касается лишь определения интегрального количества привитого сополимера, его распределения по объему образца, в некоторых случаях возможности эпитетаксии [2]. В то же время методы аналитической электронной микроскопии позволяют уже сегодня получать исчерпывающую информацию о структурно-морфологическом и фазовом состоянии модифицированного полимера как по сечению образца, так и на его поверхности.

Ранее подробно была изучена кинетика радиационной прививочной полимеризации ПЭ и акриловой кислоты [6].

Цель настоящей работы – детальное изучение структурно-морфологических и фазовых особенностей строения радиационно-привитых сополимеров ПЭ с ПАК, дефектной структуры поверхности привитого слоя. Эти данные важны для целенаправленного синтеза практически важных продуктов, используемых в качестве полимеров медицинского назначения, в частности обладающих тромборезистентными свойствами при образовании комплексов между ПАК и полиоснованиями [7, 8], а также сепарационных мембран в электрических батареях [9, 10]. Известно, что для приготовления полимерных материалов с тромборезистентными свойствами существенным является не только природа прививаемого мономера, но и определенное строение поверхности с чередованием гидрофильных и гидрофобных участков.

В качестве объектов исследования были использованы экструдированная пленка ПЭНП, не содержащая ингибиторов, с привитой ПАК (толщина пленки 60–100 мкм, степень кристалличности 50–60 %,  $T_{пл}=108-110^\circ$ ). Перед прививкой пленки промывали бензolem и этиловым спиртом, затем сушили до постоянного веса. Прививку осуществляли радиационно-химическим методом, облучая  $\gamma$ -лучами  $^{60}\text{Co}$  пленки ПЭНП, погруженные в водный раствор акриловой кислоты. Облучение проводили при температуре 20–21°. Для предотвращения гомополимеризации акриловой кислоты в водный раствор добавляли соль Мора в концентрации 0,01–0,375 моль/л. Мощность дозы составляла 0,088–0,51 Гр/с, доза до  $5 \cdot 10^3$  Гр. Прививку осуществляли на воздухе. После прививки модифицированные пленки промывали водой для удаления мономера и гомополимера, а затем высушивали в вакууме при комнатной температуре до постоянного веса.

Для изучения морфологии и фазовой структуры радиационно-привитых материалов использовали две группы методов: одну группу – для изучения распределения привитого ПАК в пленке ПЭ, другую – структурных неоднородностей поверхности привитого слоя. В том и другом случаях для идентификации ПАК применяли методику ее контрастирования раствором  $\text{AgNO}_3$ . С этой целью привитые образцы погружали в водный раствор  $\text{AgNO}_3$  (0,4 моль/л) на 24 ч. Затем пленки отмывали в дистиллированной воде от избытка соли и высушивали до постоянного веса. В этих условиях величина замещения ионов  $\text{H}^+$  на ионы  $\text{Ag}^+$  составляла ~30 %. Специальными опытами было показано, что для образцов ПЭ – ПАК за указанный промежуток времени реакция замещения происходила равномерно на протяжении всей толщины привитого слоя полимера. Проконтрастированные таким образом образцы в первом случае помещали в эпоксидную смолу, которую отверждали полизилен-полиамином. После отверждения с привитых контрастированных полимеров делали поперечный срез на ультрамикротоме LKB-3100. Дальнейшая методика препарирования образцов для их исследования в растровом электронном микроскопе JSM-U3 не отличалась от традиционной [11]. Распределение ПАК по сечению привитой пленки ПЭ определяли, исследуя изменение интенсивности  $K_\alpha$ -линий характеристического излучения Ag. Структурно-морфологические особенности строения привитого слоя исследовали на срезах неконтрастированных образцов методом одноступенчатых угольно-платиновых прицельных реплик. Для выявления структуры использовали травление поверхности среза в плазме кислородного ВЧ-разряда. Условия травления не отличались от описанных в работе [12].

Анализ поверхности контрастированных солью серебра пленок (как в предыдущем случае) проводили в JSM-U3 по  $K_\alpha\text{Ag}$ . При этом основное внимание уделяли равномерности распределения ПАК по поверхности. С этой целью получали не только изображения поверхности в характеристическом излучении, но и концентрационные профили. До контрастирования с привитой поверхности полимера получали угольно-платиновую реплику. Идентификацию фаз ПАК и ПЭ в этом случае проводили по морфологическим признакам обоих полимеров.

Типичные концентрационные профили распределения привитого полимера представлены на рис. 1. Можно видеть, что при всех временах и мощностях доз концентрационные профили имеют один и тот же ярко выраженный обрывной, ступенчатый характер. В пределах привитой области можно видеть участок, на протяжении которого концентрация ПАК практически постоянна (если и есть небольшой концентрационный градиент, то в пределах 2–5 %), и узкую зону (размером от 0 до ~5 мкм), где скачкообразно изменяется концентрация ПАК. Существенно, что между количеством привитой ПАК, измеренным весовым методом, и площадью под концентрационным профилем (с обеих сторон пленки) имеет место зависимость, исходящая из начала координат (рис. 2). Этот факт, с одной стороны, и высокая точность локального определения контрастирующего агента – с другой, позволяют утверждать, что вся ПАК сосредоточена в пределах зарегистрированного концентрационного про-

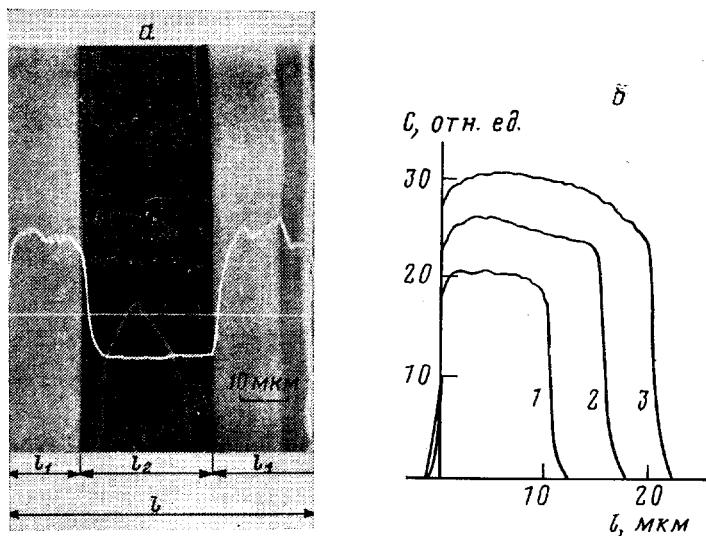


Рис. 1. Концентрационные профили распределения ПАК в ПЭНП. а: микрография среза, степень прививки 24,6%.  $l$  — толщина пленки,  $l_1$  — толщина привитого слоя,  $l_2$  — толщина немодифицированной подложки; б: изменение размеров концентрационного профиля в зависимости от степени прививки ПАК. Степень прививки: 1 — 14,6; 2 — 24,6; 3 — 29,5%,  $l$  — толщина привитого слоя

фииля. Столь простое распределение привитого полимера по сечению образца позволило использовать зависимость, представленную на рис. 2, в качестве калибровочной и определить абсолютную величину ПАК в привитом слое (рис. 1, б).

С увеличением дозы излучения (рис. 1, а, б) размеры области радиационно-химической прививки увеличиваются как за счет «проникновения» прививаемого компонента в глубь ПЭ, так и за счет увеличения концентрации ПАК в привитом слое. Отмеченный факт однозначно свидетельствует о постоянной генерации радикалов в привитом слое и о прививочной полимеризации на них. На основании анализа концентрационных профилей их можно количественно разделить.

На рис. 3 кинетика прорастания привитого слоя внутрь ПЭ представлена в виде кривых, характеризующих скорость перемещения концентрационного фронта прививки к центру образца (кривая 2). Для сравнения показана кинетика изменения концентрации ПАК в привитом слое (кривая 1). Видно, что скорость второго процесса выше первого в ~1,5 раза. Уже при степени прививки 50–60% концентрационные фронты с обеих сторон образца смыкаются. Эти результаты позволяют высказать предположение о механизме радиационно-химической прививки в системе ПЭ – ПАК. Во-первых, диффузия мономера через слой привитого полимера к концентрационному фронту не является лимитирующей стадией. Во-вторых, количество радикалов, ответственных за привитую полимеризацию внутри привитого слоя и в области перехода к ПЭ, различно. (Исходим из предположения, что скорость прорастания слоя и скорость прививки ПАК пропорциональны концентрации радикалов.) Это различие, вероятно, связано с тем, что радиационно-химический выход радикалов в привитом слое отличен от выхода в ПЭ. Его можно также объяснить различием скорости обрыва растущих цепей в ПЭ и привитом слое, обусловленным различной вязкостью систем.

Интересная информация о структурно-морфологическом строении привитого слоя полимера приведена на рис. 4. Для концентрационных профилей в области их резкого изменения наблюдается также скачкообразный переход структуры, характерный для ориентированной пленки ПЭ, к структуре, типичной для привитого слоя. Для сердцевины образца, состоящего практически из ПЭ, наблюдается типичная для частично

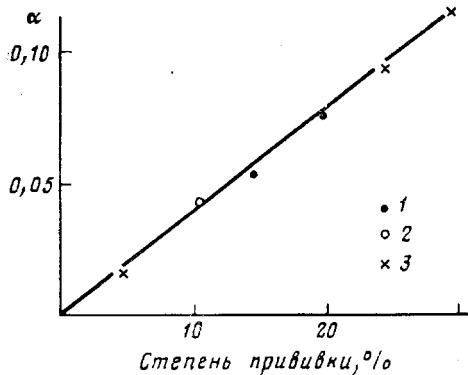


Рис. 2

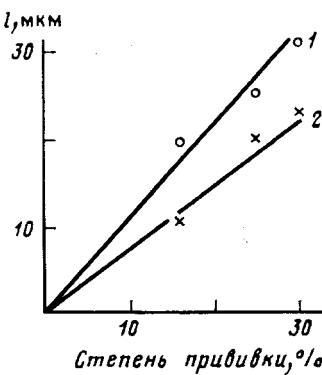


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость относительной величины площади концентрационного профиля ПАК  $\alpha$  от степени прививки ПАК к ПЭНП. Мощность дозы: 1 – 0,088; 2 – 0,26; 3 – 0,51 Гр/с

Рис. 3. Кинетика изменения размеров концентрационного профиля ПАК к центру образца и в привитом слое в зависимости от степени прививки: 1 – высота концентрационного профиля, 2 – его ширина

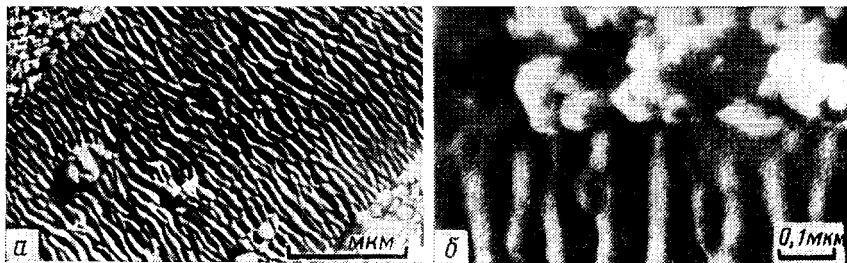


Рис. 4. Микрофотографии поперечного среза привитой пленки ПЭНП. Степень прививки ПАК 4,7%

ориентированных образцов паракристаллическая структура. Величина большого периода 20–25 нм. В области перехода к привитому слою фибрillярная структура отсутствует, а с морфологической точки зрения ее можно охарактеризовать как область, содержащую разрушенные паракристаллические слои с расположеннымими между ними сферическими зернистыми образованиями. Оценки отдельных образований, находящихся в пределах разрушенных слоев, показывают, что они совпадают с поперечными размерами кристаллитов ПЭ. Это позволяет предполагать, что ПАК, внедрясь в межслоевое пространство ПЭ, образует отдельные фазовые включения, которые разрушают паракристаллическую структуру исходного ПЭ (рис. 4). Заметим, что с увеличением прививки в этой области характер разрушенных слоев ПЭ не изменяется, а увеличивается расстояние между ними, заполненное привитой ПАК. Это свидетельствует о том, что в выбранных условиях происходит переход – разрушение паракристаллической структуры, инициированной прививкой ПАК, и образование гетерогенной системы: разрушенные ламелярные слои ПЭ – привитая ПАК, которая в свою очередь состоит из привитых молекул ПЭ и ПАК и привитой ПАК к ПАК. Поскольку скорости привитой полимеризации акриловой кислоты в слое привитого полимера близки к скорости радиационно-химической полимеризации ПАК, можно полагать, что фаза ПЭ, образовавшаяся в результате прорастания привитого слоя внутрь исходной пленки, не участвует в реакции последующей привитой полимеризации.

Полученные данные на системе ПЭ – ПАК отличаются от других несовместимых систем: ПЭ – ПС, ПП – ПС [3, 4, 13]. В последних двух случаях этапу фазового разрушения структуры исходного ПЭ предшест-

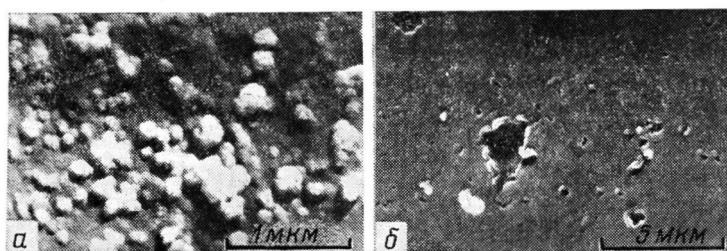


Рис. 5

Рис. 5. Микрофотографии поверхности ПЭНП с привитой ПАК. Степень прививки 0,4 (а) и 70% (б)

Рис. 6. Зависимость доли площади  $S$  покрытия поверхности ПЭНП привитой ПАК от степени прививки

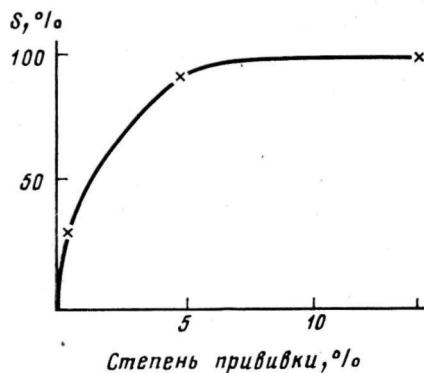


Рис. 6

вует стадия распределения привитого полимера в аморфной фазе полиолефина. Различие в поведении этих систем связано, по нашему мнению, с различной растворимостью исходного мономера в матрице полимера для выбранных условий радиационно-химической полимеризации (для стирола в ПЭ — 10%, акриловой кислоты в ПЭ — ~1,5%). Следует отметить, что в отличие от стирола прививка акриловой кислоты не ведет к сколь либо заметному изменению размеров пленки даже при величине прививки в 30%. Вероятно, это можно объяснить образованием компактной структуры привитой фазы ПАК за счет образования между макромолекулами ПАК водородных связей.

Данные о структуре однозначно свидетельствуют о том, что при малых степенях прививки распределение ПАК на поверхности ПЭ неоднородно (рис. 5, а). ПАК распределяется в виде зернистых образований размером 80–250 нм. С увеличением дозы облучения и степени прививки расстояние между этими образованиями уменьшается с одновременным увеличением их размеров (при этом число образований остается неизменным).

Величину площади ПЭ, покрытую привитой ПАК, и величину образующихся на поверхности дефектов и трещин определяли гравиметрически по микрофотографиям: вес зернистых образований (рис. 5, а) или дефектов и трещин на микрофотографии (рис. 5, б) относили к весу полной микрофотографии.

При величине прививки ~10% и более растущие зерна ПАК сталкиваются между собой, и образуется сплошная пленка (рис. 6), содержащая небольшое количество дефектов, характер которых изменяется в зависимости от степени прививки. На начальных участках (несколько более 10%) дефекты связаны с выходом ПЭ, при большой степени прививки (70%) — с образованием пор и трещин на поверхности (рис. 5, б). В случае прививки ПАК в размере 70% величина поверхности, занятая дефектами, составляет 3,5%, размер разрушений до 100 нм. Можно полагать, что при дальнейшем увеличении прививки дефектная структура мало изменится, что характерно для привитой ПАК.

Таким образом, в выбранных условиях прививки концентрационный профиль ПАК носит недиффузионный (обрывочный) характер, с повыше-

нием степени прививки происходит проникновение ПАК в глубь пленки с одновременным увеличением концентрации ПАК в привитом слое. В процессе прививки происходит разрушение паракристаллической структуры ПЭ. Начиная с 10% прививки поверхность ПЭ полностью закрыта привитой ПАК.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Менсон Д., Сперлинг Л. Полимерные смеси и композиты. М.: Химия, 1979.
2. Цетлин В. Л., Власов Л. В., Бабкин И. Ю. Радикационная химия полимеров. М.: Наука, 1973, с. 108.
3. Пучков Н. И. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: ИФХ АН СССР, 1983.
4. Smith I., Bejjak A. Polymer, 1981, v. 22, № 5, p. 590.
5. Uto J. Chem. High Polymer, 1961, v. 18, № 1, p. 285.
6. Сидорова Л. П., Кабанов В. Я. Химия высоких энергий, 1984, т. 18, № 1, с. 36.
7. Венгерова Н. А., Рудман А. Р., Эльцефон Б. С., Снегирева Н. С., Шилохвост В. П., Цивинская Л. К., Каюжная Р. И., Сидорова Л. П., Решетилова Т. И., Кабанов В. Я., Зезин А. Б. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 6, с. 1245.
8. Чепурев А. К., Махортов Н. С., Зимин Н. К., Юдин А. А., Еремин В. Н., Зезин А. Б., Кабанов В. А. Полимеры в медицине, 1980, т. 16, № 4, с. 243.
9. Розенблум Н. Д., Чепель Л. В., Кочергинская Л. Л., Марголин Д. М., Житкова Л. Г., Васильев Л. А., Терехов В. Д., Стасюк Х. Л. Химия высоких энергий, 1974, т. 8, № 4, с. 339.
10. Ishigaki I., Sugo T., Senko K., Takayama T., Machi S., Okamoto J., Okada T. Radiat. Phys. Chem., 1981, v. 18, № 5/6, p. 899.
11. Практическая растровая электронная микроскопия. М.: Мир, 1978.
12. Чалых А. Е., Василенко Ж. Г., Петрова И. И., Герасимов В. И. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 6, с. 1289.
13. Стырикович Н. М., Миронов Н. А., Никольский В. Г. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 4, с. 872.

Институт физической химии  
АН СССР

Поступила в редакцию  
26.X.1984

## STRUCTURAL-MORPHOLOGICAL STUDY OF RADIATION-GRAFTED COPOLYMERS OF POLYETHYLENE WITH POLYACRYLIC ACID

Sidorova L. P., Aliev A. D., Zlobin V. B., Chalykh A. Ye.,  
Kabanov V. Ya.

### Summary

Structure and morphology of radiation-grafted copolymers of PE with PAC have been studied. Besides permeation of PAC into the polymer an increase of its concentration in the grafted phase is observed, the rate of the second process being ~1.5 times higher than of the first one. In chosen conditions the process is not the diffusion-controlled one. Grafting is accompanied by fracture of the paracrystalline structure of PE. The conditions of the complete filling of PE surface with the grafted layer have been found.