

УДК 541.64:539.21

## ГИДРОФИЛЬНОСТЬ ПОЛИЭТИЛЕНА, МОДИФИЦИРОВАННОГО РАДИАЦИОННОЙ ПРИВИВКОЙ АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

Рудой В. М., Сидорова Л. П., Кабанов В. Я.

Изучена гидрофильность пленок ПЭНП, модифицированных жидкофазной радиационной прививкой акриловой кислоты. Измерены зависимости удельной сорбционной емкости и свободной поверхностной энергии пленок от степени прививки  $\alpha$ . С ростом  $\alpha$  сродство пленок к воде возрастает, причем стабилизация их поверхностных свойств происходит только при  $\alpha \geq 15-17\%$ . Обсуждены механизм поглощения  $H_2O$  модифицированными пленками, а также структура поверхностного слоя сухих и набухших пленок на границе с воздухом и водой. Проанализировано влияние химической гетерогенности поверхности пленок при малых  $\alpha$  на их гидрофильность.

ПЭ, модифицированный прививкой акриловой кислоты, представляет значительный практический интерес, в том числе для получения биосовместимых материалов. Так, в работах [1, 2] было показано, что ПЭ, содержащий на поверхности комплексы полиакриловой кислоты (ПАК) с полиоснованиями, обладает тромборезистентными свойствами, что делает его весьма перспективным с точки зрения применения в медицине. В последнем случае существенно важна гидрофильность ПЭ, модифицированного ПАК, изучению которой посвящена данная работа.

Радиационную жидкофазную прививку акриловой кислоты на пленки нестабилизированного ПЭНП марки 10812-020 (ГОСТ 5.1308-12) толщиной 60–80 мкм осуществляли по методике, описанной в работе [3], при мощности дозы 0,088–0,51 Гр/с. Для оценки гидрофильности получаемых сополимеров ПЭНП – ПАК использовали измерения набухания в воде, которые позволяют получить информацию о свойствах модифицированных пленок в целом, и смачиваемости, характеризующие их поверхность. Набухание определяли гравиметрически. Смачиваемость исследовали методом сидячей капли в приборе, позволяющем проводить измерения краевого угла  $\theta$  в атмосфере насыщенных паров жидкости [4]. Смачивающие жидкости – дистиллированная вода и свежеперегнанный иодистый метилен. Во всех опытах измеряли  $\theta$  натекания при температуре  $\pm 1^\circ$ .

Исходный ПЭНП практически не набухает в воде, тогда как модифицированный поглощает ее в заметных количествах. На рис. 1 представлены кинетические кривые набухания для пленок ПЭНП, содержащих различные количества привитой ПАК, в координатах относительная масса  $M$  поглощенной воды (%) – время  $t$ . Видно, что с ростом степени прививки  $\alpha$  предельное влагопоглощение  $M_\infty$  увеличивается. На рис. 1 приведены также данные по кинетике набухания пленок после их отжига в течение 6 ч при 85–90°, свидетельствующие о заметном возрастании  $M_\infty$  после такой обработки.

С использованием этих данных были рассчитаны значения удельной сорбционной емкости  $S$  модифицированных пленок (количество воды (г), поглощаемое в равновесии 1 г привитой ПАК).

Результаты этих расчетов представлены ниже (в числителе – данные для исходных, в знаменателе – для отожженных пленок).

$\alpha, \%$	6,5	9,0	10,9	18,5	29,5	30,9	45,0	64,5	65,5
$S, \text{ г/г}$	—	0,25	—	0,32	0,32	0,345	0,30	0,33	0,34
	0,35	—	0,50	—	0,43	—	0,51	—	—

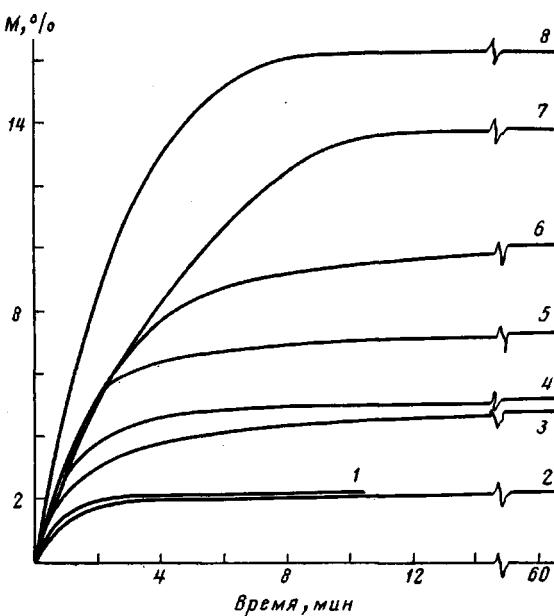


Рис. 1. Кинетика набухания пленок ПЭНП – ПАК со степенью прививки  $\alpha=6,5$  (1); 9,0 (2); 10,9 (3); 18,5 (4); 29,5 (5); 45,0 (6); 64,5 (7) и 45,0% (8). Кривые 2, 4, 7 построены для исходных пленок, а 1, 3, 8 – для отожженных

Эти данные позволяют сделать два вывода. Во-первых, в широком интервале значений степени прививки  $S$  практически не зависит от  $\alpha$  и только при  $\alpha \leq 10\%$  наблюдается некоторое ее снижение; во-вторых, для отожженных пленок величины  $S$  при тех же  $\alpha$  в 1,3–1,7 раза больше, чем для не подвергавшихся отжигу.

Объяснение этих результатов, очевидно, должно базироваться на учете структурно-морфологических особенностей модифицированных пленок ПЭНП. Как показано в работе [5], формирующаяся в процессе прививки ПАК структура сополимера характеризуется наличием микрофазовых включений ПАК, образующихся при ее внедрении в межламелярное пространство ПЭНП. Прогревание пленок сопровождается укрупнением микродоменов ПАК [6], т. е. дополнительной сегрегацией привитых макрочепей ПАК, плохо совместимой с полимером-матрицей. Это должно приводить к росту  $S$ , поскольку после отжига сорбирующий воду «компонент» (ПАК) оказывается лучше пространственно разделенным с несорбирующим ПЭНП, что и наблюдается в эксперименте. В то же время внутренняя структура микродоменов ПАК, очевидно, очень слабо зависит от  $\alpha$  (при не слишком малых степенях прививки). Это и обуславливает постоянство  $S$  в диапазоне значений  $\alpha = 10\text{--}65\%$  (см. приведенные выше экспериментальные данные).

Измерения кинетики набухания позволяют сделать определенные выводы и о механизме сорбции воды пленками ПЭНП – ПАК. Рассмотрим с этой точки зрения данные, представленные на рис. 2, полученные перестройкой части кривых рис. 1 в координатах  $M - t^{0,5}$ . Для образцов с  $\alpha > 10\%$  наблюдаются линейные (с изломом) зависимости количества поглощенной воды от  $t^{0,5}$ , причем с ростом  $\alpha$  излом смещается в область больших  $t$  и наблюдается при значениях  $M$ , все более близких к  $M_\infty$ , а для пленки с  $\alpha = 64,5\%$  вообще отсутствует. Таким образом, при  $\alpha > 10\%$  процесс сорбции аналогичен капиллярной пропитке пористого тела.

Этот эффект можно объяснить в рамках модели диффузии с движущейся границей [7], если учесть, что поглащающий воду компонент (привитая ПАК) находится при комнатной температуре в стеклообразном состоянии, и предположить далее, что его расстекловывание происходит только при концентрациях воды, близких к  $S$ , а коэффициент диффу-

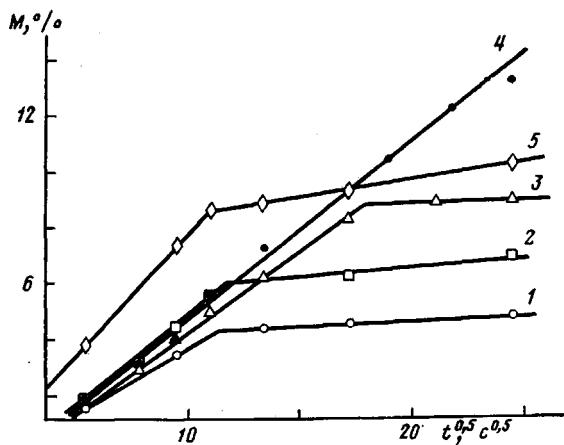


Рис. 2. Линейные анаморфозы кинетических кривых набухания для пленок ПЭНП – ПАК со степенью прививки  $\alpha=18,5$  (1); 29,5 (2); 45,0 (3) и 64,5% (4). График 5 относится к отожженной пленке с  $\alpha=45\%$

зии  $D$  воды в стекле постоянен и много меньше  $D$  в высокоэластичной фазе ПАК. Тогда в процессе сорбции должен практически отсутствовать градиент концентрации воды вдоль координаты диффузии (от поверхности в глубь пленки), и  $M$  будет линейной функцией  $t^{0.5}$ . Такая модель объясняет и излом на зависимостях  $M - t^{0.5}$ : очевидно, он появляется в момент движения фронтом сорбируемой воды достаточно тонкой переходной области, расположенной на границе слоя ПЭНП с равномерно привитой ПАК и чистого ПЭ. Наличие этой области было показано в работе [5]. Если учесть, что при  $\alpha=50-60\%$  происходит смыкание «прорастающих» в пленку с двух ее поверхностей слоев ПЭНП, модифицированных ПАК [5], т. е. переходная зона исчезает, становится понятным и отсутствие излома для образца с  $\alpha=64,5\%$ .

Как видно из рис. 2, скорость набухания пленок на первой (до излома) стадии увеличивается с ростом  $\alpha$  до 30%. Для объяснения этого соплемся еще раз на результаты, полученные в работе [5]. По данным электронно-зондового микроанализа пленок, отконтрастированных серебром, рост  $\alpha$  до 30% сопровождается двумя эффектами: не только увеличением толщины слоя ПЭНП, содержащего привитую ПАК, но и ростом концентрации поликислоты в этом слое. Следовательно, вплоть до  $\alpha=30\%$  должна возрастать диффузионный поток воды в пленку, а значит, и скорость набухания.

При изучении смачиваемости пленок ПЭНП – ПАК были проведены две серии экспериментов. В первой серии измеряли краевые углы для капель  $H_2O$  и  $CH_3I_2$  на поверхности сухих пленок в функции  $\alpha$ . Причем, как и следовало ожидать, при использовании воды наблюдалось уменьшение  $\theta$  во времени вследствие впитывания капли в пленку-подложку при неизменной площади их контакта.

Типичная зависимость  $\theta_{H_2O}$  от времени контакта  $t_k$  капли с модифицированной пленкой ПЭНП представлена на рис. 3. Видно, что до  $t_k=30$  мин  $\theta_{H_2O}$  линейно уменьшается со временем. Этот факт подтверждает высказанные выше предположения о механизме сорбции воды пленками ПЭНП – ПАК. Действительно, если при контакте сopolимера с водой наблюдается ее диффузия с  $D=\text{const}$  в стеклообразной «фазе» ПАК вплоть до достижения концентраций, близких к  $S$ , то, как нетрудно показать, объем  $V$  капли должен линейно уменьшаться с  $t_k$  из-за транспорта воды по модифицированному ПАК слою ПЭНП в плоскости пленки. Если учесть далее, что  $V$  капли, представляющей собой шаровой сегмент, равен

$$V = \frac{\pi a^3}{6} \{ (\sin \theta - \operatorname{ctg} \theta) [3 + (\sin \theta - \operatorname{ctg} \theta)^2] \}, \quad (1)$$

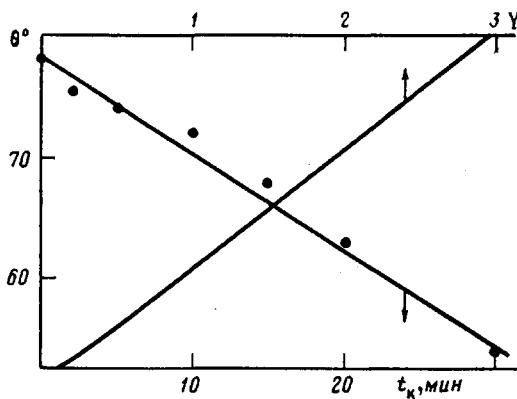


Рис. 3. Кинетика изменения краевого угла капли воды при ее впитывании в пленку ПЭНП – ПАК с  $\alpha=46,3\%$  и связь  $\theta$  с функцией  $Y=(\sin \theta - \operatorname{ctg} \theta)[3 + (\sin \theta - \operatorname{ctg} \theta)^2]$ , характеризующей убыль объема капли

где  $a$  – радиус основания капли, не изменяющийся в ходе ее впитывания, а  $\theta$  – измеряемый угол смачивания, то линейной функцией  $t_k$  будет выражение в фигурных скобках, стоящее в правой части формулы (1). Но в интервале углов  $\theta=50-80^\circ$ , как показывает численный анализ, значение этого выражения практически прямо пропорционально величине  $\theta$  (рис. 3). В результате должна наблюдаться линейная зависимость  $\theta_{H_2O}$  от  $t_k$ , представленная на рис. 3.

В силу сказанного выше в качестве меры смачиваемости водой сухих пленок ПЭНП – ПАК использовали величины  $\theta_{H_2O}$ , измеренные через  $\approx 10$  с после нанесения капель на поверхность полимера. Поскольку снижение  $\theta$  со временем протекало с не слишком большой скоростью (рис. 3), эти значения можно считать практически равновесными.

Во второй серии экспериментов измерения  $\theta$  воды и  $\text{CH}_2\text{I}_2$  проводили на пленках ПЭНП – ПАК, предварительно набухших в воде (в этом случае  $\theta$  обеих жидкостей не зависели от  $t_k$ ).

Результаты исследования смачиваемости приведены на рис. 4. Их анализ свидетельствует прежде всего о том, что модифицирование пленок ПЭНП прививкой акриловой кислоты сильно влияет на  $\theta$  использованных жидкостей: с ростом степени прививки  $\theta$  монотонно снижается, достигая во всех случаях предельных значений при  $\alpha=15-17\%$ . Для сухих пленок  $\Delta\theta_{H_2O}$ , т. е. максимальное снижение  $\theta$  воды относительно чистого ПЭНП, составляет  $21-22^\circ$ , а  $\Delta\theta_{\text{CH}_2\text{I}_2} \approx 9^\circ$ ; для пленок, предварительно насыщенных водой,  $\Delta\theta_{H_2O}$  существенно больше ( $\sim 32^\circ$ ), в то время как  $\Delta\theta_{\text{CH}_2\text{I}_2}$  остается неизменным.

Таким образом, прививка приводит к заметным изменениям энергетических свойств поверхности ПЭНП-пленок. Для их количественной оценки мы воспользовались подходом, базирующимся на представлениях об аддитивности вкладов в свободную поверхностную энергию  $\sigma$  дисперсионной  $\sigma^d$  и «полярной»  $\sigma^p$  составляющих [8]. Согласно работе [8], связь между  $\sigma$  и их компонентами для контактирующих твердой (индекс  $S$ ) и жидкой (индекс  $L$ ) фаз, с одной стороны, и краевым углом, с другой, выражается соотношением

$$1 + \cos \theta = 2(\sigma_S^d \sigma_L^d)^{0.5} / \sigma_L + 2(\sigma_S^p \sigma_L^p)^{0.5} / \sigma_L \quad (2)$$

Следовательно, измерив  $\theta$  для двух жидкостей с известными значениями  $\sigma_L$ ,  $\sigma_L^d$  и  $\sigma_L^p$ , можно по уравнению (2) рассчитать  $\sigma_S^d$  и  $\sigma_S^p$  исследуемого твердого тела, а затем  $\sigma_S$  как сумму этих величин.

Такие расчеты были проведены на основе значений  $\theta$ , представленных на рис. 4, а их результаты в функции  $\alpha$  для модифицированных прививкой сухих и насыщенных водой пленок ПЭНП приведены на рис. 5. Использовали следующие значения  $\sigma_L$ ,  $\sigma_L^d$  и  $\sigma_L^p$  (мН/м): для воды 72,5, 21,8 и 50,7 [9]; для  $\text{CH}_2\text{I}_2$  50,8, 49,5 и 1,3 [8].

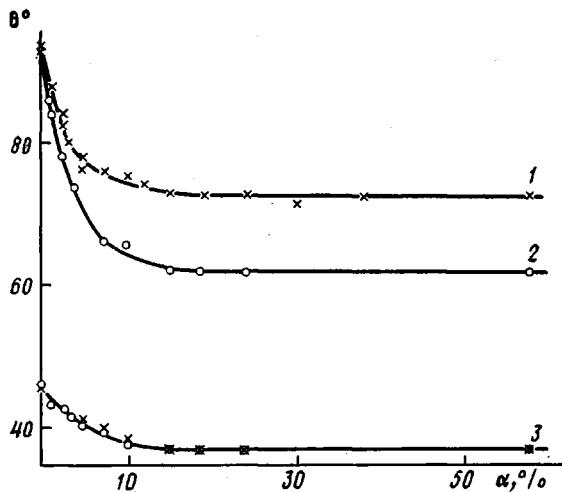


Рис. 4. Зависимости краевых углов  $\text{H}_2\text{O}$  (1, 2) и  $\text{CH}_2\text{I}_2$  (3) от  $\alpha$  для сухих (1, 3) и набухших в воде (2, 3) пленок ПЭНП – ПАК

Данные рис. 5 свидетельствуют о существенном (по отношению к исходному ПЭНП) возрастании свободной поверхностной энергии пленок по мере увеличения  $\alpha$ . Причем весь прирост  $\sigma_s$  обусловлен увеличением полярной составляющей, а значения  $\sigma_s^{\text{д}}$  практически не зависят ни от величины  $\alpha$ , ни от состояния пленок, т. е. различия в  $\sigma_s$  сухих и насыщенных водой пленок определяются заметно большими значениями  $\sigma_s^{\text{д}}$  последних.

Если вслед за авторами работы [10] ввести в качестве параметра, характеризующего гидрофильность пленок ПЭНП – ПАК, величину «полярности», равную  $p = \sigma_s^{\text{д}}/\sigma_s$ , то оказывается, что она возрастает от 0,04 для исходного ПЭНП до 0,18 в случае модифицированных сухих пленок и до 0,30 – для набухших (эти значения достигаются при  $\alpha=17\%$ ). А это значит, что мы имеем дело с весьма полярным полимером. Для сравнения укажем, что, например, сухие пленки с  $\alpha=17\%$  сравнимы по величине  $p$  с ПА-66 [8].

При анализе данных по смачиваемости ПЭНП, модифицированного ПАК, обращают на себя внимание два момента. Во-первых, выход на плато (запределивание) величин  $\theta$  и, как следствие,  $\sigma_s$  наблюдается при  $\alpha=15-17\%$ , хотя согласно работе [5] уже при  $\alpha=10\%$  имеет место полное заполнение поверхности пленки ПЭНП растущими на ней в процессе прививки каплевидными частицами ПАК. Очевидно, «слияние» этих частиц при  $\alpha=10\%$  еще не обеспечивает стабилизацию поверхностных свойств модифицированного ПЭНП, и гидрофилизация поверхности продолжается и при дальнейшем росте  $\alpha$  (по-видимому, вследствие уплотнения присутствующего на ней тонкого слоя поликислоты). Этот вывод согласуется с проведенными ранее исследованиями по влиянию  $\alpha$  на тромбозустойчивость ПЭНП, модифицированного комплексами ПАК с полиоснованиями [2], результаты которых также свидетельствуют о «стабилизации» поверхности пленок только при  $\alpha=15-17\%$ .

Во-вторых, как видно из рис. 4, предварительное насыщение пленок ПЭНП – ПАК водой существенно сказывается на их смачиваемости, а именно заметно уменьшает  $\theta_{\text{H}_2\text{O}}$ . Объяснение этого, очевидно, надо искать в перестройке структуры поверхностного привитого слоя ПАК при его расстекловывании под действием сорбируемой воды (см. ниже). Однако даже предельно набухшие пленки, содержащие до 0,35 г  $\text{H}_2\text{O}$  на 1 г ПАК (а для тонкого поверхностного слоя привитой поликислоты эта цифра может быть и выше), образуют с водой  $\theta$  не меньше 60°. В этом смысле их поведение (точнее, свойства присутствующего на поверхности в таких условиях гель-слоя ПАК) аналогично поведению многих других

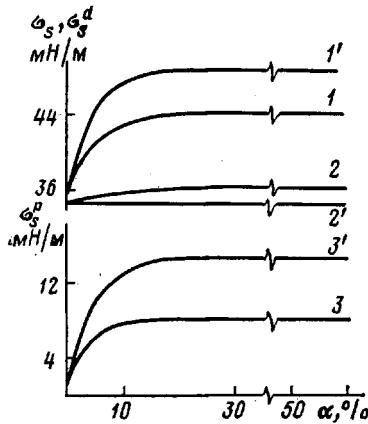


Рис. 5

Рис. 5. Зависимости  $\sigma_s$  (1, 1'),  $\sigma_s^d$  (2, 2') и  $\sigma_s^p$  (3, 3') от  $\alpha$  для сухих (1–3) и набухших в воде (1'–3') пленок ПЭНП – ПАК

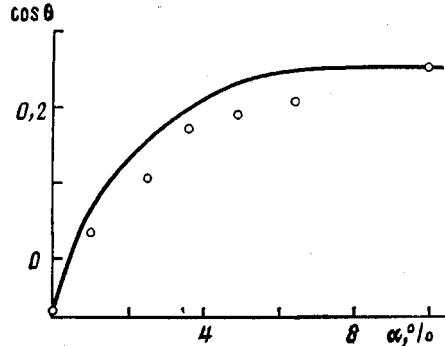


Рис. 6

Рис. 6. Расчетная кривая и экспериментальные данные (точки) для смачиваемости сухих пленок ПЭНП – ПАК водой в функции степени прививки

полимерных гидрогелей, для которых также характерно наличие конечного и часто весьма большого  $\theta$  натекания воды даже при очень высоком ее содержании в структуре геля [11, 12].

Причина этого, по-видимому, в том, что в поверхностном слое гидрогеля большинство полярных групп (в нашем случае карбоксильных) ориентировано внутрь фазы геля. При контакте гидрогеля с каплей воды возможна переориентация части этих групп в сторону водной фазы, обусловленная минимизацией свободной энергии на поверхности раздела гидрогель – вода. Однако этот процесс должен протекать только под основанием капли, а вне площади трехфазного контакта сохраняется структура поверхностного слоя гидрогеля, свойственная ему на границе с воздухом. Ясно, что  $\theta$  натекания в этих условиях может быть достаточно большим, в то же время  $\theta$  оттекания, измеряемый при отступлении линии трехфазного контакта по поверхности гидрогеля, контактировавшей с каплей воды и, следовательно, «насыщенной» COOH-группами, должен оказаться много меньше. Действительно, для ряда гидрогелей он близок к нулю [11, 12].

В свете приведенных выше рассуждений находит объяснение и неизменность  $\theta$   $\text{CH}_2\text{I}_2$  при насыщении пленок ПЭНП – ПАК водой: смачивание набухших в воде пленок неполярным  $\text{CH}_2\text{I}_2$  не должно приводить к переориентации COOH-групп в поверхностном гель-слое.

Вернемся к данным по смачиваемости, приведенным на рис. 4. Как уже отмечалось, снижение краевых углов  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CH}_2\text{I}_2$  с ростом  $\alpha$  до  $\approx 10\%$  обусловлено постепенным заполнением поверхности пленок ПЭНП каплевидными частицами привитой ПАК, увеличивающимися в размере с дозой облучения. Таким образом до  $\alpha=10\%$  мы имеем дело с гетерогенной поверхностью, образованной «доменами» ПЭНП и ПАК. Если принять, что на этой стадии прививки смачиваемость собственно доменов двух типов не изменяется, тогда измеряемые  $\theta$  должны зависеть только от степени заполнения  $\phi$  поверхности ПЭНП частицами поликислоты. На рис. 6 представлены результаты расчетов смачиваемости водой сухих пленок ПЭНП – ПАК в функции  $\phi$  (т. е. степени прививки  $\alpha=0–10\%$ ), проведенных по уравнению Касси [13]

$$\cos \theta = \varphi \cos \theta_1 + (1-\varphi) \cos \theta_2, \quad (3)$$

где  $\theta_1$  и  $\theta_2$  – краевые углы воды соответственно на поверхностях чистых ПАК и ПЭНП (в первом случае использовалось значение  $\theta_{\text{H}_2\text{O}}$  для пленки с  $\alpha=10\%$ ); здесь же даны экспериментальные значения  $\cos \theta$ . Даже

в рамках простейшей модели смачивания гетерогенных поверхностей, описываемой уравнением (3), наблюдается хорошее согласие расчетных и измеряемых  $\theta_{H_2O}$ . Некоторое завышение вычисленных величин  $\cos \theta$  по сравнению с экспериментальными может быть обусловлено снижением  $\theta_1$  с ростом  $\phi$ , т. е. увеличением плотности упаковки макроцепей в «микрокаплях» (доменах) ПАК на поверхности ПЭНП вплоть до  $\alpha=15-17\%$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Рудман А. Р., Венгерова Н. А., Эльцефон Б. С., Калюжная Р. И., Зезин А. Б., Кабанов В. А., Дулович К. Н., Махортов Н. С., Чепуров А. К., Решетилова Т. И., Кабанов В. Я. А. с. 764742 СССР // Б. И. 1980. № 35. С. 30.
2. Венгерова Н. А., Рудман А. Р., Эльцефон Б. С., Снегирёва Н. С., Шилохвост В. П., Цивинская Л. К., Калюжная Р. И., Сидорова Л. П., Решетилова Т. И., Кабанов В. Я., Зезин А. Б. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 6. С. 1245.
3. Сидорова Л. П., Кабанов В. Я. // Химия высоких энергий. 1983. Т. 18. № 1. С. 36.
4. Рудой В. М., Аристов Б. Г., Сарынина Н. Г., Сирчек В. А., Чекалин М. А., Огарёв В. А. // Журн. физ. химии. 1983. Т. 57. № 9. С. 2279.
5. Сидорова Л. П., Алиев А. Д., Злобин В. Б., Чалых А. Е., Кабанов В. Я. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 7. С. 1425.
6. Sidorova L. P., Aliev A. D., Zlobin V. B., Chalykh A. E., Kabanov V. Ya. // Radiat. Phys. Chem. 1986. V. 28. № 4. P. 407.
7. Crank J. The Mathematics of Diffusion 2d ed. Oxford, 1975. P. 286.
8. Owens D. K., Wendt R. C. // J. Appl. Polymer Sci. 1969. V. 13. № 8. P. 1741.
9. Fowkes F. M. // Industr. and Engng. Chem. 1964. V. 56. № 12. P. 40.
10. Wu S., Brzozowski K. J. // J. Colloid. Interface Sci. 1971. V. 37. № 4. P. 686.
11. Yasuda H., Sharma A. K., Yasuda T. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1981. V. 19. № 9. P. 1285.
12. Holly F. J. // Physicochemical Aspects of Polymer Surfaces. V. 2./Ed. by Mittal K. L. N. Y., 1983. P. 141.
13. Cassie A. B. // Disc. Faraday Soc. 1948. V. 3. № 1. P. 14.

Институт физической химии  
АН СССР

Поступила в редакцию  
29.VIII 1986

#### HYDROPHILITy OF POLYETHYLENE MODIFIED BY RADIATION-INDUCED GRAFTING OF ACRYLIC ACID

Rudoi V. M., Sidorova L. P., Kabanov V. Ya.

#### Summary

Hydrophilicity of LDPE films modified by liquid-phase radiation-induced grafting of acrylic acid has been studied. The dependences of specific sorptional capacity and of free surface energy of films on the degree of grafting ( $\alpha$ ) have been measured. An increase of  $\alpha$  is accompanied by increase of films affinity to water, stabilization of their surface properties is observed only for  $\alpha \geq 15-17\%$ . The mechanism of  $H_2O$  absorption with modified films and the structure of the dry and swelled films interface with air and water are discussed. Influence of chemical heterogeneity of the films surface on their hydrophilicity for small  $\alpha$  is analysed.