

УДК 541.64:542.952

ОСОБЕННОСТИ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОГО ИНИЦИРОВАНИЯ ПРИВИВОЧНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕЗОГЕНСОДЕРЖАЩИХ МОНОМЕРОВ НА ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА¹

© 1998 г. А. В. Ковальчук*, В. Н. Василец*, Т. И. Юрanova*,
Е. Р. Зубарев**, Р. В. Тальрозе**

*Институт энергетических проблем химической физики Российской академии наук
142432 Московская обл., п/о Черноголовка

**Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева Российской академии наук
117912 Москва, Ленинский пр., 29

Поступила в редакцию 22.12.97 г.

Принята в печать 04.02.98 г.

Исследованы особенности прививочной полимеризации мезогенного мономера на пленках ПТФЭ, инициированной действием плазмы газового разряда в парах H_2O . Обнаружен S-образный характер кривой накопления продукта привитой полимеризации – ЖК-полимера и высокое значение степени прививки по сравнению с тем же процессом, инициированным вакуумным УФ-излучением. Высказано предположение о роли ионной бомбардировки и связанного с ней изменения пространственно-го распределения активных центров прививочной постполимеризации в наблюдаемом эффекте.

ВВЕДЕНИЕ

Ранее нами была показана возможность создания новых полимерных ЖК-композитов в виде двуслойных сандвичевых структур [1–3]. Такие материалы были получены путем прививочной полимеризации мезогенсодержащих мономеров на поверхность фторуглеродных полимеров, предварительно облученных вакуумным УФ-излучением (длина волны 147 нм) в присутствии воздуха. В качестве модельной системы использовали 4-циано-4'-бифенилоксибутилакрилат – мезогенсодержащий мономер с температурой плавления 94°C, а в качестве подложки – ПТФЭ и сополимер на основе тетрафторэтилена и гексафторметилена (ФЭП). Выбор последних обусловлен ранее полученными данными по продуктам вакуумного УФ-фотолиза фторсодержащих полимеров [4, 5]. Было показано, что кислородсодержащие радикальные ($-CF_2O\dot{O}$) и стабильные ($-CF_2COF$) продукты, образующиеся при вакуумном УФ-облучении в присутствии воздуха, способны к образованию активных центров, инициирующих прививочную полимеризацию акриловых мономеров [1–3].

Известно, что плазма кислородсодержащих газов способна инициировать процесс прививочной полимеризации акриловых мономеров [6]. Однако в этом случае наряду с вакуумным УФ-из-

лучением активными компонентами газового разряда являются также положительные ионы, электроны и возбужденные частицы [7]. Можно ожидать, что плазмохимическая активация процесса прививки мезогенных мономеров окажется более эффективным средством формирования привитых сандвичевых структур.

В этой связи цель настоящей работы – исследование особенностей инициирования прививочной полимеризации упомянутого выше мезогенсодержащего мономера на поверхности ПТФЭ, предварительно обработанной в плазме паров H_2O .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы ПТФЭ в виде дисков диаметром 16 мм и толщиной 70 мкм помещали в плазмохимический реактор цилиндрической формы, описанный ранее [8]. Разряд зажигали от ВЧ-генератора с частотой 13.6 МГц, поток паров H_2O составлял 4 см³/мин при нормальных условиях, давление 13.3 Па. Мощность разряда (56 Вт) и время обработки (10 мин) были выбраны так, чтобы количество радикалов ($-CF_2O\dot{O}$), измеренных методом ЭПР, и стабильных продуктов ($-CF_2COF$), обнаруженных методом ИК-фурье-спектроскопии, были теми же, что и после 1 ч вакуумного УФ-облучения образца при давлении воздуха 4×10^2 Па.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 97-03-32844а).

Как и в случае вакуумного УФ-облучения, образец, обработанный в плазме, прижимали к поверхности предварительно проплавленного в вакууме мономера, откачивали до давления 1 Па и нагревали до температуры 100°C.

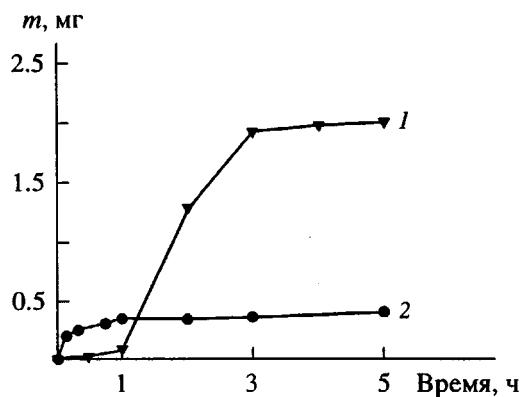
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунке (кривая 1) представлена зависимость массы привитого полимера от времени полимеризации и для сравнения – та же кривая для образца, подвергнутого вакуумному УФ-облучению (кривая 2). Видно, что несмотря на одинаковое количество активных центров, кинетика прививочной полимеризации на поверхности образца, активированного в плазме, носит совершенно иной характер. Прежде всего необходимо отметить, что предельная масса привитого слоя более чем в 5 раз выше в случае активации ПТФЭ в плазме.

Как отмечено выше, образец, помещенный в плазму, помимо вакуумного УФ-облучения подвергается также действию потока активных заряженных и нейтральных частиц. Можно полагать, что ионная бомбардировка приводит к “разрыхлению” поверхностного слоя и росту его проницаемости по отношению к мономеру. Увеличение подвижности мономера вызывает повышение скорости диффузии контролируемой реакции роста цепи и, как следствие, увеличение конечной массы привитого полимера.

Другим существенным отличием является S-образная форма кинетической кривой постполимеризации, инициируемой плазменной обработкой ПТФЭ. На поверхности обработанного в плазме образца по истечении 1 ч процесс прививки только начинается, тогда как при вакуумной УФ-обработке к этому времени уже достигается предельное значение массы привитого слоя. Данный факт обусловлен, по-видимому, тем, что в результате плазменной обработки максимум концентрации активных центров находится не на самой поверхности, как при вакуумном УФ-облучении, а на некоторой глубине внутри образца, что также можно связать с интенсивной ионной бомбардировкой поверхности.

Таким образом, различия в кинетике прививочной полимеризации при равенстве суммарного количества активных центров могут быть связаны с различиями диффузионных характеристик модифицированного слоя и особенностями пространственного распределения активных центров в поверхностном слое после плазменной обработки и вакуумного УФ-облучения.



Увеличение веса привитого полимера в зависимости от времени полимеризации для образца ПТФЭ, предварительно обработанного в плазме паров H_2O (1) и вакуумным УФ-излучением (2).

В настоящее время нами проводятся сравнительные исследования диффузии мономера в поверхностном слое образцов ПТФЭ после плазменной обработки и вакуумного УФ-облучения, которые позволяют сделать однозначные выводы об особенностях плазмохимического активирования прививочной полимеризации мезогенных мономеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Vasilets V.N., Kovalchuk A.V., Yuranova T.I., Ponomarev A.N., Talroze R.V., Zubarev E.R., Plate N.A. // Polym. Adv. Techn. 1996. V. 7. № 1. P. 173.
2. Talroze R.V., Zubarev E.R., Merekalov A.S., Vasilets V.N., Yuranova T.I., Kovalchuk A.V. // Polym. Prepr. 1996. V. 37. № 1. P. 54.
3. Тальрозе Р.В., Платэ Н.А., Зубарев Е.Р., Василиц В.Н., Юрanova Т.И., Ковалчук А.В. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 1. С. 63.
4. Байдаровцев Ю.П., Василиц В.Н., Дорофеев Ю.Н., Пономарев А.Н., Скурат В.Е. // Хим. физика. 1984. Т. 3. № 10. С. 1405.
5. Skurat V.E., Dorochev Yu.I. // Angew. Makromol. Chem. 1994. V. 216. P. 205.
6. Vasilets V.N., Hermel G., Konig U., Werner C., Muller M., Simon F., Grundke K., Ikada Y., Jacobasch H.-J. // Biomaterials. 1997. V. 18. P. 1139.
7. Hollahan J.R., Bell A.T. Techniques and Application of Plasma Chemistry. New York: Wiley, 1974.
8. Limanova V.F., Askerov D.B., Kovalchuk A.V., Vasilets V.N. // Microelectronic Eng. 1992. V. 17. P. 361.

Plasmochemical Initiation of the Grafting Polymerization of Mesogen-containing Monomers on Poly(tetrafluoroethylene) Surface

A. V. Koval'chuk*, V. N. Vasilets*, T. I. Yuranova*,
E. R. Zubarev**, and R. V. Tal'roze**

* Institute of Energy Problems in Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia

** Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr. 29, Moscow, 117912 Russia

Abstract—The peculiarities of the grafting polymerization of a mesogenic monomer on PTFE films initiated by the gas-discharge plasma in H₂O vapors were studied. It was shown that the accumulation of the product of grafting polymerization—LC polymer—follows an S-shaped profile, and the degree of grafting is high when compared to the same process initiated by vacuum UV irradiation. The role of the ionic bombardment and the related variation in the steric distribution of the active centers of the grafting postpolymerization are discussed.