

УДК 541(14+64).532.72

ВЛИЯНИЕ ВАКУУМНОГО УФ-ИЗЛУЧЕНИЯ НА ПОВЕРХНОСТНУЮ ЭНЕРГИЮ, РАСТВОРИМОСТЬ И ВЗАИМОДИФФУЗИЮ КОМПОНЕНТОВ В СИСТЕМЕ ФТОРПОЛИМЕР–МЕЗОГЕННЫЙ МОНОМЕР/ПОЛИМЕР¹

© 1998 г. А. Е. Чалых*, В. Н. Василец**, В. Ю. Степаненко*, Т. И. Юранова**,
А. Д. Алиев*, Е. Р. Зубарев***, Р. В. Тальрозе***

* Институт физической химии Российской академии наук
117907 Москва, Ленинский пр., 31

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

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

Поступила в редакцию 22.12.97 г.
Принята в печать 18.03.98 г.

Детально рассмотрено влияние вакуумного УФ-излучения на энергетические характеристики поверхности пленок фторсодержащих полимеров, ПТФЭ и сopolимера тетрафторэтилена и гексафторпропилена, а также растворимость в них мезогенсодержащего акрилового мономера и ЖК-полимера на его основе. В результате модификации энергетические характеристики поверхности фторполимерных пленок приближаются к поверхностным характеристикам пленок мономера и соответствующего ЖК-полимера, а параметры растворимости компонентов указанных систем сближаются. Проведены оценки коэффициентов диффузии мономера и полимера в указанном сopolимере при 160°C. Показано, что вакуумное УФ-облучение вызывает небольшое увеличение коэффициента диффузии мономера, который на 2 порядка выше коэффициента диффузии соответствующего полимера. Рассмотрен возможный механизм процесса прививочной постполимеризации мезогенного мономера на пленки фторполимеров.

ВВЕДЕНИЕ

Разработка новых материалов, сочетающих чувствительность жидких кристаллов к внешним воздействиям с достаточно стабильными и надежными физико-механическими характеристиками, положили начало созданию полимерных систем сандвичевого типа, в которых слой ЖК-полимера привит на поверхность базового полимера в результате реакции постполимеризации [1, 2]. В качестве базового полимера в этом случае использовали подложки на основе ПТФЭ и сopolимера тетрафторэтилена и гексафторпропилена (ФЭП). Как было показано ранее [3, 4], действие на пленки фторполимеров вакуумного УФ-излучения с одновременным окислением атомарным кислородом воздуха вызывает образование фторсодержащих пероксидов, способных к разложению с образованием активных, но весьма долгоживущих радикалов, которые могли бы играть роль

активных центров, индуцирующих процесс привитой полимеризации.

Вместе с тем совершенно очевидно, что характер течения процесса постполимеризации на границе раздела фаз, как и структура переходного слоя, обеспечивающего механическую прочность системы на границе раздела ЖК-полимер–фторполимер, должны в существенной степени определяться энергетическими характеристиками поверхности компонентов, а также растворимостью исходного мономера и соответствующего ЖК-полимера в базовом полимере. Последнее представляется особенно проблематичным, учитывая слабые адгезионные и сорбционные свойства фторполимеров.

В этой связи предметом настоящего исследования явилось измерение энергетических характеристик поверхности фторполимерных пленок и гребнеобразного ЖК-полимера, а также оценка растворимости мезогенсодержащих мономера и полимера во фторопластах до и после облучения поверхности базовых полимеров вакуумным УФ-излучением.

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

Таблица 1. Свободные поверхностные энергии ($\text{мДж}/\text{м}^2$) жидкостей, использованных для измерений краевых углов смачивания θ

Жидкость	γ_{lv}	γ_{lv}^d	γ_{lv}^p
Вода	70.2	22.0	50.2
Глицерин	64.0	29.3	19.0
Диодметан	50.8	48.5	2.3
Этиленгликоль	48.3	29.3	19.0
Трикрезилфосфат	40.7	36.2	4.5

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве основных объектов исследования использовали 4-циано-4'-бифенилоксибутилакрилат – мезогенсодержащий мономер с температурой плавления 94° , а в качестве подложки – ПТФЭ и ФЭП.

Синтез и очистку мономера осуществляли по методике [5]. Подложками служили пленки ПТФЭ (ГОСТ 5-1078-71) и ФЭП состава 85 : 15 (Teflon FEP, "DuPont", USA) толщиной 25–100 мкм.

Для модификации поверхностных слоев фторполимеров использовали вакуумное УФ-излучение резонансной ксеноновой лампы КсР-2А [6] с длиной волны 147 нм. Образцы ПТФЭ и ФЭП в виде дисков диаметром 16 мм и толщиной 10–130 мкм обрабатывали вакуумным УФ-излучением в вакуумной камере при остаточном давлении 4×10^{-2} Па и в потоке воздуха $20 \text{ см}^3/\text{мин}$ при нормальных условиях. Расстояние между образцом и окошком лампы составляло 30 мм.

Интенсивность вакуумного УФ-излучения контролировали "солнечно-слепым" фотодиодом ФД-34. Она составляла 3×10^{15} квант/с. Как было показано ранее [3], описанные выше экспериментальные условия соответствуют максимальной скорости фотоокисления в процессе совместного действия вакуумного УФ-излучения, падающего на поверхность полимера, и атомарного кислорода, образующегося при частичном поглощении вакуумного УФ-излучения в воздушной среде.

Поверхностную энергию, ее полярную и дисперсионную составляющие определяли методом измерения краевых углов смачивания жидкостей по традиционной методике [7] с последующей обработкой полученных данных методом Оуэнса-Вендта [8] по уравнению

$$\gamma_{ev} \frac{1 + \cos \theta}{2} = (\gamma^d)^{1/2} (\gamma_{lv}^d)^{1/2} + (\gamma^p)^{1/2} (\gamma_{lv}^p)^{1/2} \quad (1)$$

В качестве тестовых жидкостей использовали воду, глицерин, трикрезилфосфат, этиленгликоль и

диодметан. Энергетические характеристики поверхностной энергии этих соединений представлены в табл. 1. При этом показано, что для всех исследованных образцов наблюдается линейность в координатах уравнения (1): коэффициент корреляции равен 95%.

Совместимость ФЭП с мезогенным мономером и ЖК-полимером исследовали методом оптической интерференции. С этой целью использовали автоматический поверхностный диффузометр ОДА-2. Методика проведения измерений детально описана в работе [9].

Поскольку мезогенный мономер и ЖК-полимер становятся оптически прозрачными выше $T_{\text{пл}}$ и T_{i-n} соответственно, все измерения проводили в интервале 90–160°C. Особое внимание было уделено доказательству воспроизводимости растворимости мономера и полимера в ФЭП в режиме нагревания и охлаждения, так как предполагалось, что наличие активных центров на облученном базовом полимере может приводить к полимеризации мономера в диффузационном эксперименте.

Для ряда систем были проведены предварительные исследования концентрационных профилей распределения в переходной зоне ФЭП–ЖК-полимер и ПТФЭ–ЖК-полимер методом электронно-зондового рентгеноспектрального микронализма. Измерения вели по линии характеристического рентгеновского излучения $K_\alpha\text{F}$ на попечевых срезах сандвичей, которые были подвергнуты соответствующей термической обработке.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 2 приведены значения энергетических характеристик поверхности фторполимеров до и после вакуумного УФ-облучения, а также данные по энергетическим характеристикам мезогенного мономера и соответствующего ЖК-полимера. Хорошо видно, что облучение поверхности фторполимеров приводит как к общему изменению поверхностной энергии полимеров, так и к изменению ее составляющих.

Необходимо отметить, что в процессе модификации на фоне общего возрастания поверхностной энергии ее дисперсионная составляющая γ^d , связанная с плотностью упаковки звеньев в поверхностном слое изменяется незначительно, в то время как полярная составляющая γ^p , связанная с присутствием на поверхности полярных групп, увеличивается практически на порядок. Сравнение полученных значений γ^p с соответствующими величинами энергетических характеристик поверхности известных полимеров показывает, что они близки к ПЭТФ [10]. Как видно, тенденция перехода от гидрофобного к гидрофильному состоянию поверхности полимера в результате

Таблица 2. Энергетические характеристики поверхности ($\text{мДж}/\text{м}^2$) и параметры растворимости ($(\text{Дж}/\text{см}^3)^{1/2}$) слоев при 25°C

Объекты	γ	γ^d	γ^p	δ
ПТФЭ	18.7	18.2	0.5	11.0
Облученный ПТФЭ	21.0	18.4	2.6	12.0
Облученный ПТФЭ после отжига	20.3	19.0	1.3	11.8
ФЭП	17.3	16.5	0.8	10.4
Облученный ФЭП	23.6	18.7	4.7	13.3
Облученный ФЭП после отжига	20.8	17.2	3.6	12.0
Мезогенный мономер	—	—	—	19.6
ЖК-полимер	36.9	28.6	10.4	—
ЖК-полимер после отжига выше T_{n-i}	35.0	31.4	3.7	20.0
ПЭТФ [7, 10]	45.1	41.8	3.3	20.8
Найлон-6,6 [7, 10]	41.4	33.6	7.8	—
ПММА [7, 10]	40.2	35.9	4.3	20.6

вакуумного УФ-облучения прослеживается достаточно четко. Следует подчеркнуть, что изменение продолжительности облучения от 1 до 3 ч практически не влияет на энергетические характеристики поверхности.

Эти результаты полностью согласуются с данными ИК-спектроскопии [2], позволившими идентифицировать на поверхности пленок облученных фторополимеров полярные группы, принадлежащие фториду карбоновой кислоты (CF_2COF) – основному продукту фотоокисления. При этом концентрация продуктов фотоокисления в поверхностном слое достигает предельного значения после 1–1.5 ч облучения, что, по-видимому, является причиной стабильности энергетических характеристик поверхности пленок при увеличении продолжительности облучения от 1 до 3 ч. Вместе с тем хорошо видно, что отжиг предварительно облученных пленок способствует небольшому снижению поверхностной энергии преимущественно из-за уменьшения ее полярной составляющей. Этот эффект может быть связан с наблюдавшимся ранее [2] изменением состава продуктов фотоокисления в пользу перфторированных карбоксильных групп (при практически неизменном их общем количестве) как следствие нагрева фторополимера. В данном случае при повышении температуры происходит разложение групп CF_2COF и последующий гидролиз продуктов при взаимодействии с атмосферным воздухом.

Сравнение ПТФЭ с ФЭП показывает (табл. 2), что наблюдаемый эффект изменения энергетических характеристик поверхности более сильно выражен в пленках ФЭП. Этот результат также хорошо согласуется с расчетом общего количества продуктов окисления, которое на пленках ФЭП в несколько раз выше, чем ПТФЭ [2]. Причину указанного различия следует, по-видимому, искать в снижении стойкости полимера к действию вакуумного УФ-облучения при переходе от ПТФЭ к ФЭП. По аналогии, например, с радиационной стойкостью полимеров [11] можно ожидать, что повышенное содержание четвертичных атомов углерода в структуре ФЭП объясняет его способность к деструкции под действием вакуумного УФ-облучения.

Энергетические характеристики поверхности фторополимерных пленок в результате модификации приближаются к поверхностным характеристикам пленок мономера и соответствующего ЖК-полимера (табл. 2). Это в свою очередь должно способствовать увеличению смачиваемости, росту термодинамической работы адгезии, и, как следствие, повышению растворимости мезогенного мономера и полимера в базовом полимере.

Параметры растворимости модифицированных слоев фторополимеров, мезогенного мономера и ЖК-полимера находили по эмпирической формуле Ван-Кревелена [10]

$$\gamma = k\delta^{4/3},$$

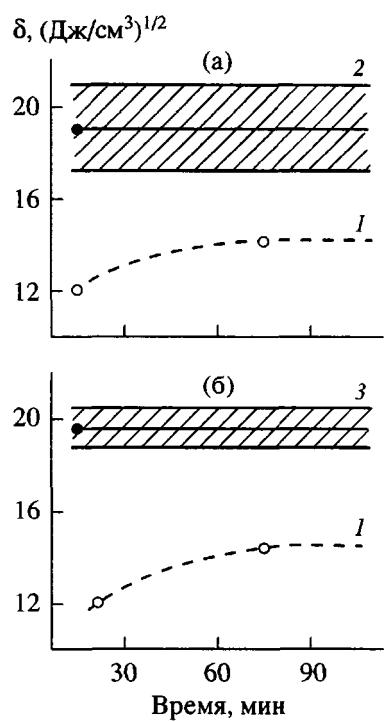


Рис. 1. Схема, иллюстрирующая изменение параметров растворимости ФЭП (1), мезогенного мономера (2), ЖК-полимера (3) от времени обработки вакуумным УФ-излучением в системах ФЭП-мезогенный мономер (а) и ФЭП-ЖК-полимер (б). Заштрихованы области совместимости компонентов.

где δ – искомый параметр растворимости, k – константа пропорциональности, которую определяли по справочным данным γ и δ фторопластов [10]. Расчет показал (табл. 2), что в результате ва-

куумной УФ-обработки наблюдается отчетливая тенденция сближения параметров растворимости компонентов указанных систем. Как и следовало ожидать, этот эффект в большей степени выражен для системы фторопласт–мезогенный мономер, и в меньшей – для системы фторопласт–ЖК-полимер.

На рис. 1 представлена схема, иллюстрирующая изменение соотношения параметров растворимости от времени вакуумного УФ-облучения, что адекватно концентрации продуктов окисления в модифицированном слое фторопластов. Заштрихованные области вблизи кривой δ мезогенного мономера соответствуют гипотетическому термодинамически равновесному однофазному раствору в системе фторопласт–мономер (рис. 1а) и фторопласт–ЖК-полимер (рис. 1б). Хорошо видно, что фигутивная точка исходного фторопласта по мере его модификации вакуумным УФ-излучением приближается к критической области мономера, оставаясь на достаточно большом расстоянии от аналогичной области ЖК-полимера.

Прямые экспериментальные данные, касающиеся характера распределения компонентов в зонах взаимодиффузии систем ФЭП–мезогенный мономер и ФЭП–ЖК-полимер, подтверждают эти тенденции. Можно видеть (рис. 2), что во всех исследованных системах переходные области сопряженных фаз представляют собой сочетание двух зон – зоны одностороннего диффузационного проникновения мономера в ФЭП и межфазной границы. Растворимость мономера, устанавливающаяся на межфазной границе и составляющая в исходной системе ФЭП–мезогенный мономер всего 2 об. %, несколько возрастает с повышением

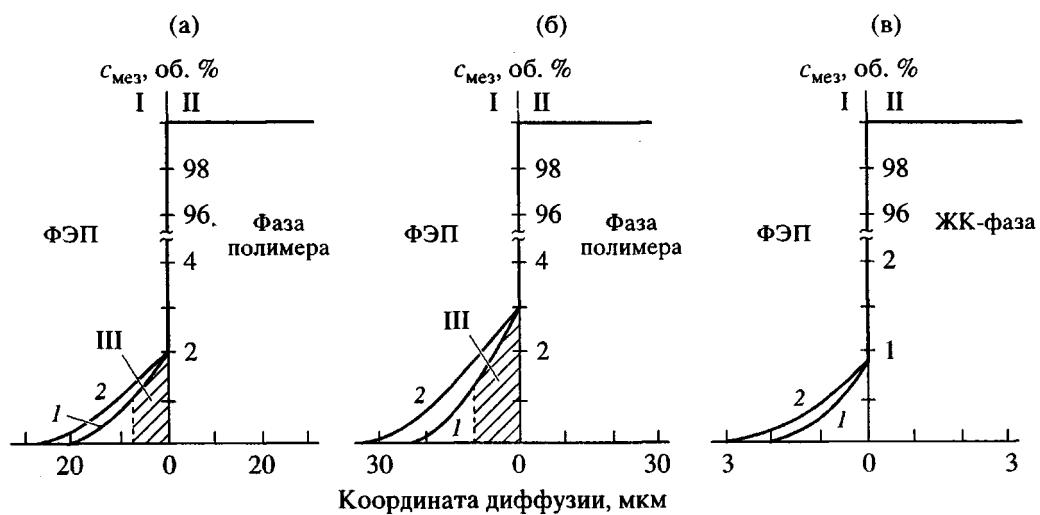


Рис. 2. Профили распределения концентрации мезогенсодержащих компонентов в переходных зонах систем ФЭП–мезогенный мономер (а), облученный ФЭП–мезогенный мономер (б), облученный ФЭП–ЖК-полимер (в). Температура отжига 160°C, время 40 (1) и 80 мин (2). I – зона односторонней диффузии мезогенного компонента в ФЭП; II – межфазная граница; III – область фазового превращения при снижении температуры заштрихована.

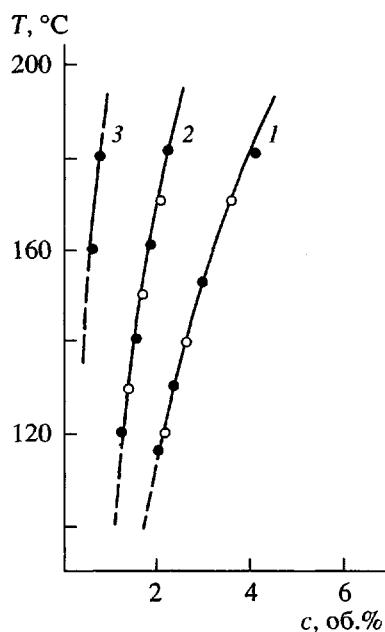


Рис. 3. Температурные зависимости растворимости мезогенного мономера в облученном ФЭП (1) и в ФЭП (2), а также ЖК-полимера в облученном ФЭП (3). Светлые точки получены в режиме нагревания, темные – на стадии охлаждения диффузионной зоны.

температуры и существенно – при увеличении длительности обработки ФЭП вакуумным УФ-излучением (рис. 3). Оценки показывают, что коэффициент диффузии в системе мезогенный мономер–ФЭП при 160°C составляет 2×10^{-9} см²/с до облучения и возрастает до 2.6×10^{-9} см²/с, если ФЭП предварительно облучен. Что же касается системы ЖК-полимер–облученный ФЭП, то в этом случае коэффициент диффузии существенно ниже и равен 1.2×10^{-11} см²/с.

Особо следует обратить внимание на изменение температурного коэффициента растворимости. Судя по кривым T_c (рис. 3), в системе ФЭП–мезогенный мономер коэффициент растворимости невелик, тогда как после облучения он безусловно возрастает. Можно предположить, что в первом случае основной вклад в частичную растворимость компонентов вносит энтропийная составляющая, тогда как с увеличением содержания в составе ФЭП и ПЭТФ окисленных групп возрастает вклад энталпийной составляющей в термодинамику процесса растворения.

Менее отчетливо эти эффекты проявляются в системе ФЭП–ЖК-полимер. Во-первых, в данной системе существенно ниже растворимость, крайне мал диффузионный хвост, существенно ниже вклад и влияние облучения.

Приведенные результаты позволяют высказать предположение о том, что на начальной стадии прививочной постполимеризации происходит частичное растворение и диффузия мезогенного мономера в матрицу модифицированного фторопласта. Очевидно, что протяженность этой зоны, в пределах которой, включая межфазную границу, протекают процессы прививочной полимеризации, определяется трансляционной подвижностью молекул мономера в матрице модифицированного базового полимера. Не исключено, что по мере нарастания ММ привитого ЖК-полимера его содержание в диффузионной зоне превысит величину растворимости, речь о которой шла выше, что может привести к фазовому распаду и образованию вблизи межфазной границы микрогетерогенной системы.

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. Tech. 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. Vasilets V.N., Kovalchuk A.V., Ponomarev A.N. // J. Photopolym. Sci. and Technol. 1994. V. 7. № 1. P. 165.
4. Байдаровец Ю.П., Василец В.Н., Пономарев А.Н., Дорофеев Ю.Н., Скурат В.Е. // Хим. физика. 1994. Т. 3. № 10. С. 1405.
5. Kostromin S.G., Shibaev V.P., Plate' N.A. // Liq. Cryst. 1987. V. 2. № 2. P. 195.
6. Яковлев С.А. // Оптико-механическая пром-сть. 1978. № 4. С. 52.
7. Кинлок Э. Адгезия и адгезивы. Наука и технология. М.: Мир, 1991.
8. Owens D.K., Wendt R.C. // J. Appl. Polym. Sci. 1969. V. 13. P. 1740.
9. Чалых А.Е., Загайтов А.И., Громов Вс.В., Коротченко Д.П. Оптический диффузиометр ОДА-2. М., 1996. 36 с. Препринт ИФХ РАН 3d-96.
10. Ван-Кревелен Д.В. Свойства и химическое строение полимеров. М.: Химия, 1976.
11. Chapiro A. Radiation Chemistry of Polymeric Systems. New York; London: Wiley, 1962.

**The Effect of Vacuum UV-Irradiation
on the Surface Energy, Solubility, and Interdiffusion of Components
in a Fluoropolymer–Mesogenic Monomer–Polymer System**

A. E. Chalykh*, V. N. Vasilets**, V. Yu. Stepanenko*, T. I. Yuranova**,
A. D. Aliev*, E. R. Zubarev***, and R. V. Tal'roze***

* Institute of Physical Chemistry, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr. 31, Moscow, 117907 Russia

** 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 effect of vacuum UV-irradiation on the energy characteristics for the surfaces of films prepared from fluoro-containing polymers, PTFE, and tetrafluoroethylene–hexafluoropropylene copolymer and on the solubilities of a mesogen-containing acrylic monomer, and a related LC polymer in these polymers was studied in detail. As a result of modification, the energy characteristics of the surfaces of fluoropolymer films approach the surface characteristics of the films prepared from the monomer and the corresponding LC polymer, while the solubility parameters for the components of these systems level off. The coefficients for diffusion of the monomer and polymer to the said copolymer at 160°C were estimated. It was shown that vacuum UV-irradiation causes a small increase in the diffusion coefficient of the monomer, which is two orders of magnitude higher than that of the corresponding polymer. The possible mechanism for the grafting postpolymerization of the mesogenic monomer on the fluoropolymer films is discussed.