

УДК 541(14+64):543.943

## ВЛИЯНИЕ ФОТООКИСЛЕНИЯ НА ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИСТИРОЛА<sup>1</sup>

© 1999 г. В. М. Рудой\*, И. В. Яминский\*\*, В. А. Огарев\*

\*Институт физической химии Российской академии наук  
117915 Москва, Ленинский пр., 31

\*\*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова.  
Физический и химический факультеты  
119899 Москва, Воробьевы горы

Поступила в редакцию 08.12.98 г.  
Принята в печать 22.04.99 г.

Исследовано влияние УФ-облучения на поверхностные свойства ПС. Установлено, что с ростом дозы облучения существенно улучшается смачиваемость ПС водой, т.е. его поверхность гидрофилизуется в результате фотоокисления. Обнаружено, что частичная релаксация (перестройка) поверхности фотоокисленного полимера в исходное низкоэнергетическое состояние имеет место при температурах отжига, заметно меньших температуры стеклования  $T_c$  блочного ПС. Аналогичный эффект наблюдается при вакуумировании фотоокисленных образцов даже при комнатной температуре. Таким образом, уже на ранних стадиях фотоокисления в поверхностном слое ПС образуются сравнительно низкомолекулярные полярные продукты деструкции, пластифицирующие поверхностный слой и существенно понижающие его  $T_c$ . Этот вывод подтверждается данными атомно-силовой микроскопии, свидетельствующими о том, что после достаточно длительного УФ-облучения поверхностный слой ПС в контакте с остротом микроскопа ведет себя как высоковязкая жидкость.

К настоящему времени накоплен значительный экспериментальный материал, свидетельствующий о том, что поверхность полимера способна к “самоорганизации” (самопроизвольной перестройке), обеспечивающей минимизацию свободной межфазной энергии (см., например, работы [1–3]). Если полимер находится в высокоэластическом состоянии, такая перестройка поверхностного слоя может протекать с достаточно высокой скоростью с участием всех форм молекулярного движения [3, 4]. При “выключении” сегментальной подвижности макромолекул, т.е. при стекловании полимера, скорость “самоорганизации” поверхностного слоя должна резко понижаться, что может приводить к замораживанию его неравновесной структуры. Такая ситуация может иметь место и при химической модификации поверхности застеклованного полимера. В этом случае на поверхности образуются функциональные (как правило – полярные) группы, что способствует росту свободной поверхностной энергии полимера  $\sigma$ . Однако термодинамически выгодная перестройка поверхностного слоя (сопровождающая-

ся уходом таких функциональных групп вглубь полимера и, как следствие, понижением  $\sigma$ ) оказывается затрудненной, особенно, если ограничено вращение боковых групп вокруг главной цепи. Исследуя свойства модифицированной поверхности полимера выше и ниже температуры стеклования  $T_c$ , можно оценить относительный вклад в “самоорганизацию” поверхностного слоя мелкомасштабных форм молекулярного движения и сегментальной подвижности цепей, а также диффузии макромолекул в целом.

В настоящей работе представлены предварительные результаты изучения с использованием методов смачиваемости и атомно-силовой микроскопии (ACM) энергетики и структуры поверхности фотоокисленного ПС ниже и выше  $T_c$  блочного полимера.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали ПС со средней молекулярной массой  $2.7 \times 10^5$ , пленки которого толщиной 5–15 мкм формировали из растворов в толуоле на стеклянных подложках методом центрифугирования и затем отжигали 3 ч при 100°C. Пленки облучали на воздухе полным светом ртутной лампы ПРК-4

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 97-03-32800а и 97-03-32778а).

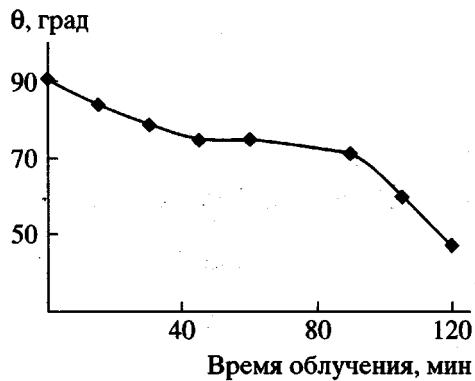


Рис. 1. Влияние времени УФ-облучения на смачиваемость пленок ПС водой.

(расстояние от лампы до образца 18 см). Их смачиваемость водой определяли методом сидящей капли. Изображения поверхностей исходной и облученных пленок ПС получали с помощью атомно-силового микроскопа "Nanoscope Ша" в контактном режиме. Измерения проводили при комнатной температуре.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

С ростом дозы (времени) УФ-облучения смачиваемость ПС водой, как видно из рис. 1, существенно улучшается. При этом для не слишком больших времен облучения ( $\leq 45$  мин) значения краевого угла  $\theta$  практически не зависят ни от продолжительности предварительной выдержки модифицированных пленок на воздухе, ни от времени контакта капли воды с их поверхностью, т.е. структура поверхностного слоя действительно как бы заморожена. Отжиг таких пленок при температуре  $100^{\circ}\text{C}$  (вблизи  $T_c$  блочного ПС) приводит к существенному росту краевых углов. Таким образом, можно предположить, что при "размораживании" сегментальной подвижности цепей величина  $\sigma$  фотоокисленного полимера понижается в результате перестройки поверхностного слоя и ухода части полярных кислородсодержащих групп в объем пленки. Степень релаксации поверхности в исходное низкоэнергетическое состояние зависит при этом как от времени отжига, так и от дозы УФ-облучения. Оказалось, однако, что аналогичный эффект понижения  $\sigma$  (роста краевых углов) наблюдается, хотя и в меньшей (и в разной) степени, после отжига облученных пленок ПС уже при  $80^{\circ}\text{C}$  или при их вакуумировании при комнатной температуре.

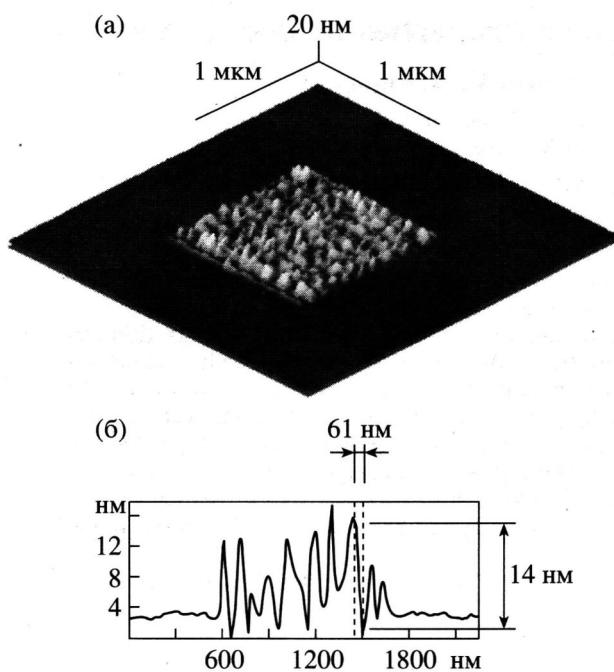
При больших дозах облучения  $\theta$  воды начинает зависеть от времени контакта капли с поверхностью пленки. Кроме того, для таких пленок за-

метный рост краевых углов воды (понижение поверхностной энергии) имеет место после отжига даже при  $50\text{--}60^{\circ}\text{C}$ , а влияние вакуумирования при комнатной температуре становится выраженным более ярко, т.е. растет величина  $\Delta\sigma = \sigma - \sigma_v$ , где  $\sigma_v$  – свободная поверхностная энергия УФ-облученной пленки ПС после вакуумирования.

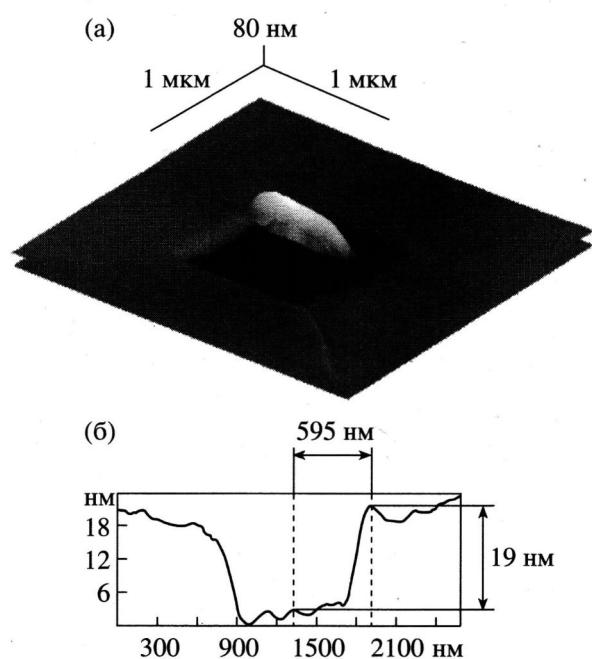
Совокупность полученных экспериментальных данных позволяет предположить, что уже на ранних стадиях процесса фотоокисления в поверхностном слое пленок образуются значительные количества сравнительно низкомолекулярных полярных соединений – продуктов окислительной деструкции ПС, имеющих, очевидно, широкое ММР. Часть таких продуктов деструкции должна обладать настолько высокой летучестью, что вакуумирование фотоокисленных пленок даже при комнатной температуре или прогревание при  $50\text{--}60^{\circ}\text{C}$  (заведомо ниже  $T_c$  полистирола) будут приводить к их десорбции в газовую фазу и, как следствие, к значительному понижению  $\sigma$  модифицированного полимера. С другой стороны, низкомолекулярные соединения могут пластифицировать ПС, существенно понижая  $T_c$ , вплоть до расстекловывания полимера (в первую очередь – в поверхностном слое, где их концентрация максимальна). Это должно сопровождаться коренным изменением механических свойств поверхностного слоя фотоокисленного ПС.

Для проверки высказанных выше предположений были проведены сравнительные исследования поверхности исходных и фотооблученных пленок ПС методом АСМ. Они свидетельствуют о том, что указанные процессы действительно имеют место. В качестве примера на рис. 2 и 3 приведены АСМ-изображения поверхностей исходной пленки ПС и пленки, облучавшейся в течение 120 мин (времени, достаточного, по данным измерения смачиваемости, для существенной фотоокислительной деструкции макромолекул полимера – рис. 1).

В случае необлученной пленки (рис. 2) сканирование поверхности полимера острием-зондом вызывает пластическую деформацию поверхностного слоя с постепенным формированием хорошо развитого рельефа, типичного для ПС [5]. Совершенно иная картина наблюдается для фотоокисленной пленки (рис. 3). В этом случае взаимодействие острия АСМ с поверхностью приводит к механическому удалению ("соскальзыванию") вещества с образованием "провала". При этом никакого характерного рельефа не обнаруживается, т.е. поверхностный слой фотоокисленной пленки ведет себя как высоковязкая (воскоподобная) жид-



**Рис. 2.** Трехмерное АСМ-изображение участка поверхности ( $2.4 \times 2.4 \text{ мкм}^2$ ) необлученной пленки ПС (а) и профиль его поперечного сечения (б).



**Рис. 3.** Трехмерное АСМ-изображение участка поверхности ( $3.6 \times 3.6 \text{ мкм}^2$ ) фотооблученной в течение 120 мин пленки ПС (а) и профиль его поперечного сечения (б).

кость. Следует подчеркнуть, что переход между двумя “предельными” ситуациями, представленными на рис. 2 и 3, реализуется постепенно, по мере роста времени УФ-облучения.

Таким образом, процесс собственно “самоорганизации” (перестройки) поверхностного слоя фотокисленного ПС при переводе его из стеклообразного состояния в высокоэластическое (при повышении температуры выше  $T_g$ ) “маскируется” параллельно протекающей десорбцией низкомолекулярных продуктов деструкции в газовую фазу (и, возможно, их частичным растворением в объеме полимера). Кроме того, и сама температура стеклования поверхностного слоя оказывается функцией степени фотоокисления. Это существенно усложняет анализ механизма его “самоорганизации” и требует дальнейших экспериментальных исследований для количественной оценки вкладов от перечисленных выше эффектов. Отметим, что указанная проблема весьма актуальна, поскольку аналогичная ситуация может иметь место и при поверхностной модификации методами химического, плазменного и фотоокисления и других полимеров (см., в частности, работы [6–8]).

Авторы благодарны А.И. Долинному и Г.Г. Петржику за помощь в приготовлении образцов и полезные замечания при обсуждении результатов работы.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Polymer Surface Dynamics / Ed. by Andrade J.D. New York: Plenum Press, 1988.
2. Andrade J.D., Chen W.-Y. // Surface Interface Analysis. 1986. V. 8. № 6. P. 253.
3. Рудой В.М., Огарев В.А. // Структура и молекулярная динамика полимерных систем Йошкар-Ола: Изд-во Марийского гос. техн. ун-та, 1995. Ч. 1. С. 129.
4. Рудой В.М., Стучебрюков С.Д., Огарев В.А. // Коллоид. журн. 1988. Т. 50. № 1. С. 199.
5. Leung O.M., Goh M.C. // Science. 1992. V. 255. P. 64.
6. Xiao G. // J. Colloid Interface Sci. 1995. V. 171. № 1. P. 200.
7. Taru Y., Takasago M., Kobayashi K., Takaoka K., Arai M. // Kobunshi Ronbunshu. 1996. V. 53. № 2. P. 96.
8. Strobel M., Lyons C.S., Strobel J.M., Karpau R.S. // Adhesion Sci. Technol. 1992. V. 6. № 4. P. 429.

## Effect of Photooxidation on the Surface Properties of Polystyrene

V. M. Rudoi\*, I. V. Yaminskii\*\*, and V. A. Ogarev\*

\*Institute of Physical Chemistry, Russian Academy of Sciences,  
Leninskii pr. 31, Moscow, 117915 Russia

\*\*Department of Chemistry and Faculty of Physics, Moscow State University,  
Vorob'evy gory, Moscow, 119899 Russia

**Abstract**—The effect of UV irradiation on the surface properties of polystyrene was studied. It was established that an increase in the exposure dose significantly improves the water wettability of polystyrene; that is, its surface undergoes hydrophilization under the action of photooxidation. It was found that a partial relaxation (rearrangement) of the surface of the photooxidized polymer to the initial low-energy state takes place at the annealing temperatures which are appreciably below the glass transition temperature  $T_g$  of block polystyrene. An analogous effect was observed when evacuation of the photooxidized samples was carried out even at room temperature. Hence, already at the early stages of photooxidation, rather low-molecular-mass polar products of degradation are formed in the surface layer of polystyrene. These products plasticize the surface layer and markedly decrease its  $T_g$ . This conclusion is supported by the data of atomic force microscopy, which suggest that, after sufficiently prolong UV irradiation, the surface layer of polystyrene behaves as a high-viscous liquid in contact with the edge of microscope.