

УДК 541.64:539.3

ПОЛИМЕР-ПОЛИМЕРНЫЕ СИСТЕМЫ “ЖЕСТКОЕ ПОКРЫТИЕ НА ПОДАТЛИВОМ ОСНОВАНИИ”¹

© 2003 г. А. Л. Волынский*, А. С. Кечекьян**, Н. Ф. Бакеев**

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Химический факультет
119992 Москва, Ленинские горы

**Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколова Российской академии наук
117393 Москва, Профсоюзная ул., 70

Поступила в редакцию 23.12.2002 г.
Принята в печать 10.02.2003 г.

Разработаны две методики получения полимер-полимерных систем “жесткое покрытие на податливом основании”. Согласно первой из них, тонкую пленку жесткоцепного полимера (НЦ) наносят на поверхность толстой пленки гибкоцепного полимера (ПИ и ПЭТФ). По второй методике жесткое покрытие создают путем химической модификации тонкого поверхностного слоя ПС. Показано, что одноосное растяжение полученных полимерных систем сопровождается множественной фрагментацией жесткого покрытия и возникновением регулярного микрорельефа. Аналогичные явления наблюдали ранее на примере систем “жесткое покрытие на податливом основании” на основе систем полимер–низкомолекулярное покрытие. Полагают, что регулярное дробление покрытия и возникновение регулярного рельефа являются характеристическим свойством систем “жесткое покрытие на податливом основании” независимо от их природы.

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы интенсивно развивается новое научное направление, связанное с изучением структурно-механического поведения полимерных пленок, имеющих тонкое жесткое покрытие [1, 2]. Было показано, что деформирование таких объектов сопровождается особым видом поверхностного структурообразования, что позволяет простейшим путем получать полимерные пленки, обладающие регулярным микрорельефом. Последнее обстоятельство делает указанные объекты весьма перспективными как с точки зрения получения полимерных пленок с ценными оптическими свойствами [3], так и с точки зрения создания новых видов полимерных подложек, способных ориентировать жидкие кристаллы [4]. Отмеченные выше структурно-механические особенности полимерных пленок, имеющих тонкое жесткое покрытие, открывают принципиальные возможности создания новых видов легких небьющихся полимерных экранов для практически любого размера диспле-

ев. В этой связи кажется актуальным поиск новых систем полимер–покрытие, позволяющих получать новые виды полимерных материалов.

Важно отметить, что все особенности уникального поверхностного структурообразования были продемонстрированы на примере деформации полимеров, имеющих низкомолекулярное жесткое покрытие (металлы, углерод, оксиды и т.д.) [1–4]. В настоящей работе сделана попытка создания полимер-полимерных систем “жесткое покрытие на податливом основании” и последующего изучения их структурно-механического поведения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали промышленные пленки аморфного неориентированного ПЭТФ толщиной 100 мкм. Пленки изопренового каучука (толщина 500 мкм) получали путем сшивания 100 мас. частей сырого каучука 1.5 мас. частями перекиси дикумила при 150°C. Изотропные пленки ПС толщиной 90–110 мкм получали прессованием гранулированного ПС при 150°C в виде дисков диаметром 7 см. Из указанных пленок вырубали образ-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 02-03-32492).

E-mail: volynskii@mail.ru (Волынский Александр Львович).

цы в виде двусторонних лопаток с размерами рабочей части 6×22 мм.

Существует два подхода к созданию полимер-полимерных систем "жесткое покрытие на податливом основании". Первый из них связан с нанесением тонкого слоя жесткоцепного полимера на поверхность полимера-подложки. Фактически это хорошо известный прием создания тонких опорных полимерных пленок для трансмиссионной микроскопии [5]. Рассчитанное количество 1%-ного раствора нитроцеллюлозы (коллоксилина) в изоамилацетате наносили на поверхность бидистиллированной воды. После испарения растворителя на поверхности воды возникает тонкая пленка НЦ. Количество раствора НЦ подбирали таким образом, чтобы толщина образующейся пленки составляла ~1 мкм. Предварительно на дно сосуда с водой помещали образцы каучука или ПЭТФ. После образования пленки воду осторожно сливали, в результате чего тонкая НЦ-пленка оседала на поверхность полимерных образцов. Последующее высушивание позволяет получить образцы гибкоцепных полимеров, имеющие тонкое покрытие жесткоцепного полимера.

Второй способ создания жесткого покрытия на поверхности полимерной пленки основан на химической модификации тонкого поверхностного слоя полимера. Такого рода поверхностную модификацию полимеров осуществляют путем их химической [6] или плазменной [7] обработки. В настоящей работе пленку ПС обрабатывали нитрующей смесью ($H_2SO_4 : HNO_3 = 1 : 1$) при 30–60°C в течение 2–60 с. При такой обработке на поверхности образуется тонкий слой нитрополистирола, толщина которого зависит от температуры и времени обработки. Затем полученный образец обрабатывали восстановителем при 40°C в течение 30 мин. Под действием восстановителя нитрополистирол в поверхностном слое превращается в аминополистирол, образующий на поверхности ПС жесткую неплавкую пленку. В качестве восстановителей использовали гидразин, сероводород, щелочной раствор гидрохинона, водород *in situ nascendi* и т.д. Варьируя продолжительность и температуру нитрования, природу восстановителя и режим восстановления, можно изменять толщину и свойства поверхностной пленки.

Полученные образцы растягивали до необходимой степени удлинения (ПЭТФ и ПС с помощью динамометра "Instron-1122" при 90–110°C, а каучук с помощью ручных подвижных зажимов при комнатной температуре). Электронно-микроскопические исследования проводили на сканирующем электронном микроскопе "Hitachi S-520". Образцы для электронно-микроскопических исследований готовили по стандартной методике и предварительно напыляли платиной.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные по первой из приведенных выше методик образцы ПЭТФ с тонким НЦ-покрытием растягивали до необходимой степени удлинения выше его температуры стеклования (90°C), после чего в растянутом состоянии охлаждали до комнатной температуры и исследовали в сканирующем электронном микроскопе. Типичные результаты такого исследования представлены на рис. 1. Хорошо видно, что деформирование полимерной пленки, имеющей полимерное покрытие, сопровождается теми же структурными перестройками, что и деформирование полимерной пленки с покрытием любой другой природы [1–3]. Тонкое НЦ-покрытие на поверхности ПЭТФ вследствие его растяжения образует регулярный периодический рельеф. Период идентичности рельефа составляет ~2–2.5 мкм. Из рис. 1 также следует, что в результате деформации полимера с покрытием в нем возникают и распространяются трещины перпендикулярно оси растяжения. Особенностью процесса растрескивания покрытия является то обстоятельство, что, несмотря на достаточно большую степень растяжения, трещины не пересекают всю поверхность полимера, как это часто наблюдается при растяжении других систем "твердое покрытие на податливом основании" [1–3]. Длина возникающих трещин неоднородна и колеблется от нескольких микрон до нескольких десятков микрон.

Аналогичные результаты были получены и при изучении деформированных образцов синтетического каучука, имеющего НЦ-покрытие. В этом случае образец полимера растягивали при комнатной температуре до той же степени удлинения, после чего его в растянутом состоянии помещали в специальный держатель. Как следует из рис. 2а, в этом случае также на поверхности полимера возникает регулярный микрорельеф и имеет место фрагментация покрытия. Отметим,

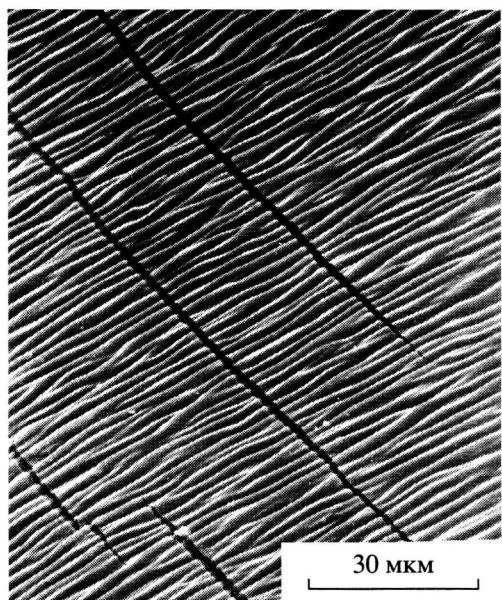


Рис. 1. Сканирующая электронная микрофотография поверхности пленки ПЭТФ, имеющей тонкое (~1 мкм) НЦ-покрытие. Пленка подвергнута растяжению на 70% при 90°C со скоростью 1 мм/мин.

что, несмотря на принципиальное сходство полученных результатов, природа полимерной подложки вносит свои особенности в характер фрагментации покрытия. Нетрудно заметить, что трещины в

покрытии распространяются не прямолинейно, и образующиеся фрагменты покрытия не имеют какой-либо правильной формы. Фрагменты покрытия имеют большой разброс по размерам (от 3 до 30 мкм).

Такое поведение характерно для фрагментации хрупкого покрытия при деформировании каучуковой подложки. В работе [8] было показано, что хрупкое углеродное покрытие дробится на фрагменты неправильной формы при растяжении каучуковой подложки, хотя и в этом случае возникает удивительно регулярный поверхностный рельеф. Причины такого сходства в настоящее время не ясны, поскольку НЦ-покрытие не может считаться хрупким, по крайней мере в той степени, в какой им является углеродное покрытие. Отметим, что адгезия НЦ-покрытия к каучуковой подложке не является идеальной. При больших увеличениях (рис. 2б) хорошо видно, что края фрагментов НЦ-покрытия отслаиваются от поверхности каучука. Это не кажется удивительным, поскольку тонкая пленка полярного полимера (НЦ) находится на углеводородной подложке изопренового каучука. Тем не менее, несмотря на это частичное отслаивание, данная полимер-полимерная система “жесткое покрытие на податливом

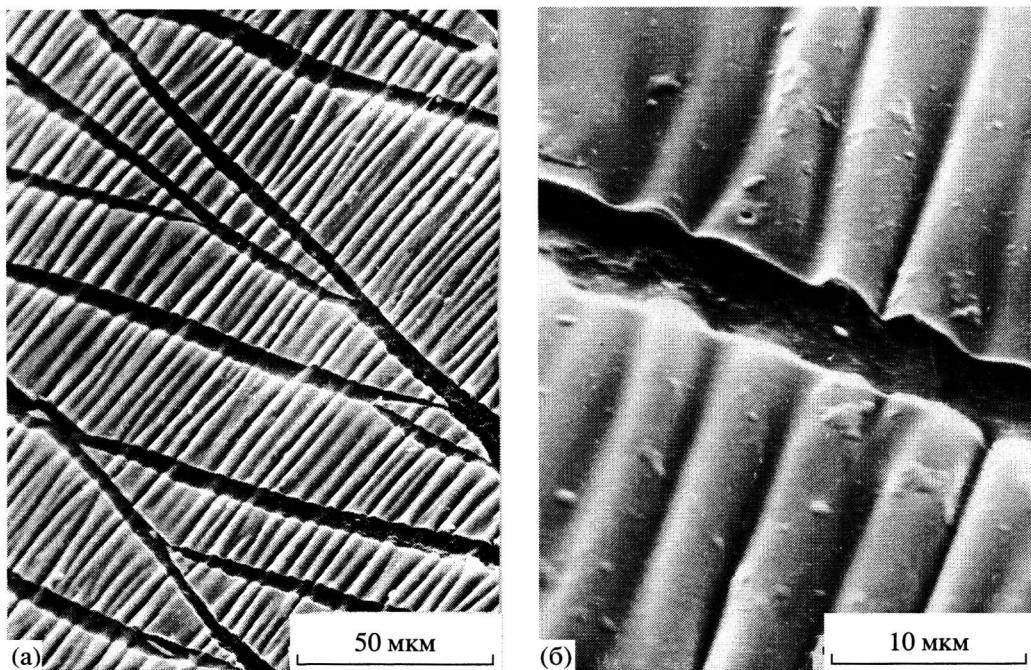


Рис. 2. Сканирующие электронные микрофотографии поверхности образцов пленки ПИ, имеющей тонкое (~1 мкм) НЦ-покрытие. Пленка подвергнута растяжению на 70% при комнатной температуре. Пояснения в тексте.

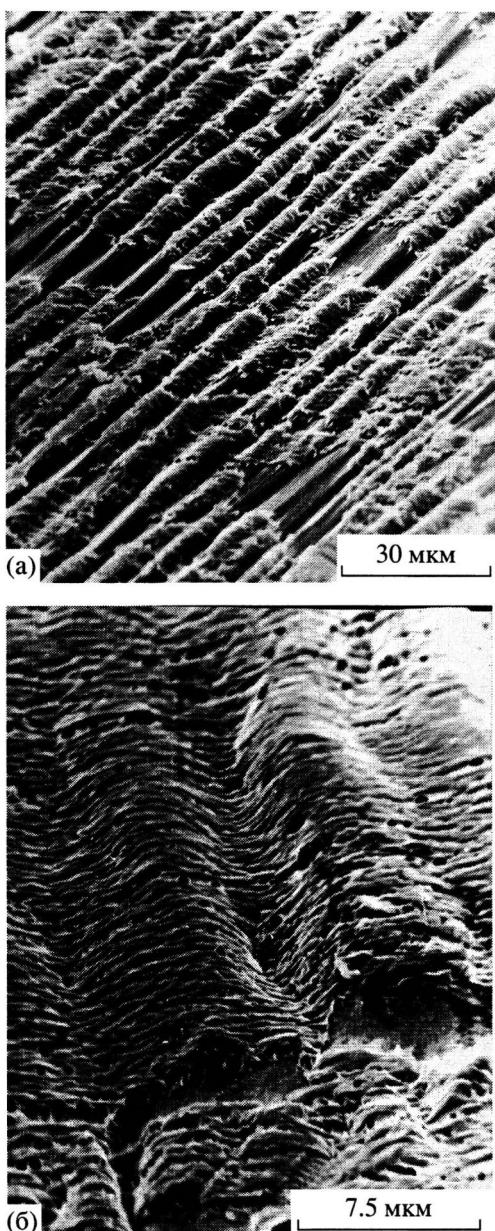


Рис. 3. Сканирующие электронные микрофотографии поверхности образцов пленки ПС, имеющей тонкий модифицированный слой аминополистирола. Пленка подвергнута растяжению на 100% при 110°C. Пояснения в тексте.

“основании” демонстрирует все ее характеристические свойства.

Рассмотрим теперь структурно-механическое поведение полимер-полимерных систем “жесткое покрытие на податливом основании”, полученных путем химической модификации поверхности полимерной пленки. Очевидно, что в этом случае адгезия между жестким поверхностным слоем и податливой полимерной матрицей близка к идеальной.

На рис. 3а представлена микрофотография поверхности химически модифицированной ПС-пленки, полученной по методике, описанной в экспериментальной части. Указанная пленка была растянута на 100% при 110°C. При этой температуре немодифицированная ПС-сердцевина находится выше температуры стеклования, в то время как аминированный поверхностный слой остается жестким и хрупким. Хорошо видно, что жесткий поверхностный слой при растяжении растрескивается на фрагменты неправильной формы, в результате чего обнажается поверхность немодифицированного ПС. Отметим, что в этих условиях сохранившиеся на поверхности фрагменты покрытия в свою очередь содержат массу микроскопических трещин, ориентированных перпендикулярно оси растяжения (рис. 3б). В то же время деформация такой системы приводит к ярко выраженному регулярному микрорельефу с длиной волны ~6–7 мкм.

Таким образом, показано, что существует возможность создания полимер-полимерных систем “жесткое покрытие на податливом основании”. При деформировании указанных систем происходят те же структурные перестройки в их поверхностном слое, которые характерны для такого рода систем, изученных ранее – множественная фрагментация покрытия и возникновение регулярного микрорельефа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Волынский А.Л., Баженов С.Л., Бакеев Н.Ф. // Рос. хим. журн. (ЖВХО им. Д.И. Менделеева). 1998. Т. 42. № 3. С. 57.
2. Волынский А.Л. // Наука в России. 2002. № 3. С. 4.
3. Бакеев Н.Ф., Беляев В.В., Волынский А.Л., Иванов С.А., Коновалов В.А., Муравский А.А., Минько А.А., Чистовская Л.В., Яковенко С.Е. // Оптич. журн. 2001. Т. 68. № 9. С. 89.
4. Воронина Е.Е., Яминский И.В., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Докл. РАН. 1999. Т. 365. № 2. С. 206.
5. Фишер Е. // Новейшие методы исследования полимеров. М.: Мир, 1966. С. 233.
6. Phuvanarturuk V., McCarthy T.J. // Macromolecules. 1998. V. 31. № 6. С. 1906.
7. Cohn D., Stern T. // Macromolecules. 2000. V. 33. № 1. С. 137.
8. Волынский А.Л., Воронина Е.Е., Лебедева О.В., Баженов С.Л., Озерин А.Н., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 9. С. 1435.

A Rigid Coating on a Soft Substratum Polymer–Polymer Systems

A. L. Volynskii*, A. S. Kechek'yan**, and N. F. Bakeev**

* Faculty of Chemistry, Moscow State University,
Leninskie gory, Moscow, 119992 Russia

** Enikolopov Institute of Synthetic Polymeric Materials, Russian Academy of Sciences,
ul. Profsoyuznaya 70, Moscow, 117393 Russia

Abstract—Two procedures for the preparation of a rigid coating on a soft substratum polymer–polymer systems were advanced. According to the first procedure, a thin film of a rigid-chain polymer (NC) is deposited onto a surface of a thick film of a flexible-chain polymer (PI and PET). In the second procedure, a rigid coating is formed by the chemical modification of a thin-surface PS layer. As was shown, the uniaxial stretching of the as-formed polymer systems is accompanied by multiple fragmentation of the rigid coating and development of a regular microrelief. Similar phenomena have been earlier observed when studying a rigid coating on a soft substratum systems based on a polymer with a deposited low-molecular-mass coating. The regular fragmentation of coating and the development of a regular surface relief represent a characteristic property of a rigid coating on a soft substratum systems, independently of their nature.